

THÈSE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Jacques GIELLY

Ingénieur A. et M.

ÉTUDE QUALITATIVE DE L'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR DES ARGILES NATURELLES

Soutenue le 20 septembre 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD *Président*

P. GEVIN	}	<i>Examineurs</i>
G. MILLOT		
M. MURAT		
M ^{me} M. ESCOUBÈS		

THÈSE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Jacques GIELLY

Ingénieur A. et M.

ÉTUDE QUALITATIVE DE L'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR DES ARGILES NATURELLES

Soutenue le 20 septembre 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD

Président

P. GEVIN

G. MILLOT

M. MURAT

M^{me} M. ESCOUBÈS

} *Examineurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE :

UNITES

U. E. R. médicale Grange-Blanche
 U. E. R. médicale Alexis Carrel
 U. E. R. médicale LYON-Nord
 U. E. R. médicale LYON-Sud-Ouest
 U. E. R. des Sciences Pharmaceutiques
 U. E. R. des Techniques de Réadaptation
 U. E. R. de Biologie Humaine
 U. E. R. d'Education Physique et Sportive
 U. E. R. des Sciences Odontologiques
 U. E. R. de Mathématiques
 U. E. R. de Physique
 U. E. R. de Chimie et Biochimie
 U. E. R. des Sciences de la Nature
 U. E. R. de Biodynamique et Psychopédagogie
 U. E. R. de Physique Nucléaire
 U. E. R. de Mécanique
 Observatoire
 Institut Universitaire de Technologie 1
 Institut Universitaire de Technologie 2

DIRECTEURS

M. le Professeur D. GERMAIN
 M. le Professeur C. GIROD
 M. le Professeur A. BERTOYE
 M. le Professeur L. TOLOT
 M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
 M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN
 M. J. C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
 M. A. MILLON, Professeur E. P. S.
 M. R. VINCENT
 M. le Doyen J. BRACONNIER
 M. le Professeur M. DUFAY
 M. le Professeur D. GAUTHERON
 M. le Professeur L. DAVID
 M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
 M. le Professeur A. SARAZIN
 M. le Professeur J. MATHIEU
 M. le Professeur J. H. BIGAY
 M. le Professeur B. POUYET
 M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A Rirette et Françoise

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Département de Génie Civil de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université Claude Bernard de Lyon.

Que Monsieur le Professeur C. EYRAUD me permette de lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur P. GEVIN de l'Université de Lyon et à Monsieur le Professeur G. MILLOT de l'Université de Strasbourg d'avoir aimablement accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Que Madame M. ESCOUBES et Monsieur J.F. QUINSON trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements ; leur collaboration m'a été précieuse et efficace dans la partie de calorimétrie.

Enfin, il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur M. MURAT, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a suivi pas à pas la progression de mon travail, m'apportant à la fois de précieux conseils et une aide morale permanente. Qu'il trouve ici l'assurance de toute mon amitié.

Que tous mes camarades de travail soient assurés de mon amicale sympathie.

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - RAPPELS THEORIQUES	3
I. 1.- Adsorption physique d'un gaz sur un solide	3
A - Définition	3
B - Adsorption en monocouche	5
a - localisée sans interaction latérale, sur une surface uniforme ..	5
b - localisée avec interaction latérale, sur une surface uniforme .	5
c - localisée sans interaction latérale, sur une surface homogène .	5
Critère de reconnaissance	6
C - Adsorption en multicouche	6
a - sur surface homogène, sans interaction latérale (B.E.T.).....	6
b - selon un nombre fini n de couches (théorie de DELLYES)....	7
c - adsorption sur surfaces hétérogènes, avec interactions latérales (théorie de HALSEY).....	9
I. 2.- Propriétés électriques d'un complexe hétérogène	10
A - Permittivité complexe	10
B - Polarisation	13
C - Influence de la fréquence sur la permittivité	15
D - Relaxation ou Absorption dipolaire DEBYE	16
E - Effet MAXWELL-WAGNER	18
I. 3.- Chaleur d'adsorption	19
<u>CHAPITRE II</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET SIGNIFICATIONS DES GRAN- DEURS MESUREES	23
II.1.- Techniques expérimentales	23
A - Couplage gravimétrie - Mesures électriques	23
B - Couplage gravimétrie - Microcalorimétrie.....	25
- Montage expérimental	25
- Utilisation en microcalorimétrie d'adsorption	27
- Grandeur thermodynamique mesurée	27
- Remarques	28
II.2.- Signification des grandeurs mesurées.....	28
A - Influence de l'eau adsorbée	28
B - Signification précise de ϵ'	29
. signification des variations de ϵ'	30
C - Signification de ϵ''	30
. nature des pertes électriques.....	30
. cas où les pertes par conductivité sont faibles vis-à-vis des per- tes globales ($\epsilon''_c \ll \epsilon''$)	31
. cas où les pertes par conductivité sont de l'ordre de grandeur des pertes globales ($\epsilon''_c \approx \epsilon''$).....	32
II.3.- Protocole expérimental	33

	Pages
A - Mesures gravimétriques	33
B - Mesures calorimétriques	34
C - Mesures électriques	34
. courant continu	34
. courant alternatif	34
<u>CHAPITRE III</u> - CARACTERISTIQUES DES MINERAUX ETUDIES	35
III.1. - Caractéristiques structurales	36
A - Kaolinite	36
B - Montmorillonite	36
C - Illite	36
D - Attapulgite et Sépiolite	36
III.2. - Microscopie électronique	36
III.3. - Composition chimique	39
III.4. - Caractéristiques granulométriques	39
III.5. - Identification des minéraux par méthodes d'analyse thermique ...	48
A - Analyse thermique différentielle	48
B - Analyse dilatométrique	48
III.6. - Conclusion	48
<u>CHAPITRE IV</u> - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION	51
<u>1ère PARTIE</u> : <u>KAOLINITE</u>	53
1. Caractéristiques des échantillons	53
2. Données gravimétriques	53
3. Données calorimétriques	56
Interprétation	56
4. Données électriques	60
A - Courant continu	60
B - Courant alternatif	60
a - isothermes $\epsilon' = f(w)$	60
b - isothermes $\log \epsilon'' = f(w)$	60
c - isothermes $\log \epsilon' = f(w)$	63
d - courbes $\log \epsilon'' = f(\log f)$	63
e - courbes $\epsilon'' = f(\epsilon')$	63
Etude de la mobilité de l'eau adsorbée	68
<u>2ème PARTIE</u> : <u>ILLITE</u>	70
1. Caractéristiques des échantillons	70
2. Données gravimétriques	70
3. Données calorimétriques	73
Interprétation	75
Justification	75
4. Données électriques	76
A - Courant continu	76
B - Courant alternatif	76
a - courbes $\epsilon' = f(w)$	76
b - courbes $\log \epsilon'' = f(\log f)$	76
c - courbes $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon'' = f(w)$	82

	Pages
<u>3ème PARTIE : MONTMORILLONITE</u>	85
1. Caractéristiques des échantillons	85
2. Données gravimétriques	85
3. Données calorimétriques	88
Interprétation	88
4. Données électriques	91
A - Courant continu	91
B - Courant alternatif	91
Interprétation	91
<u>4ème PARTIE : SEPIOLITE</u>	100
1. Caractéristiques des échantillons	100
2. Données gravimétriques	100
3. Données calorimétriques	104
Interprétation	104
4. Données électriques	107
A - Courant continu	107
B - Courant alternatif	107
a - variations de ϵ' en fonction de w	107
b - variations de $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$	111
c - représentations de $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon''$ en fonction de w	111
<u>5ème PARTIE : ATTAPULGITE</u>	116
1. Caractéristiques des échantillons	116
2. Données gravimétriques	116
A - Méthode B.E.T.	116
B - Méthode DELLYES	119
3. Données calorimétriques	123
Interprétation	123
4. Données électriques	125
A - Courant continu	125
B - Courant alternatif	125
Interprétation	131
RESUME - CONCLUSION	135
BIBLIOGRAPHIE	137

INTRODUCTION

L'action que peut avoir l'eau sur les minéraux argileux est d'une grande importance lorsqu'on aborde les problèmes de Génie Civil. En particulier, en matière de fondations sur sols argileux, les désordres occasionnés aux structures trouvent souvent une explication dans la diminution des qualités mécaniques du terrain du fait d'une augmentation de la teneur en eau.

De nombreuses études ont bien sûr été réalisées dans ce domaine montrant l'importance de la nature cristalline de l'argile : on a ainsi pu déterminer la "sensibilité" d'une argile au cours de son hydratation.

Mais, si l'on connaît relativement bien l'influence de l'eau sur les propriétés mécaniques des argiles, on reste dans l'ignorance partielle de la façon dont l'eau se fixe sur les particules argileuses.

Le but que nous nous sommes assigné dans ce travail est justement la détermination des divers modes de fixation de l'eau sur les argiles en fonction de la nature de ces dernières ; et, pour rester plus près de la pratique, nous avons voulu que notre étude porte sur des minéraux argileux naturels.

Seul a été abordé le premier stade d'hydratation, celui qui correspond à la mise en contact d'une argile sèche avec l'eau sous forme de vapeur. Ce phénomène, l'adsorption, s'intéresse donc aux toutes premières couches d'eau qui se fixent successivement sur les particules argileuses.

Nous avons donc tout naturellement pensé aux techniques gravimétriques d'adsorption que nous avons dans un premier temps associées à des mesures électriques susceptibles, pensions-nous, de nous renseigner plus précisément sur les liaisons eau-argile.

Bien vite, nous nous sommes aperçus des difficultés soulevées par l'interprétation de nos résultats.

En effet, les propriétés électriques de complexes hétérogènes et impurs, sont surtout fonction, d'une part, de la différence de nature de chacune des phases qui les constituent, et d'autre part, des impuretés.

C'est ainsi que nous nous sommes dirigés vers la calorimétrie d'adsorption qui permet de définir le caractère énergétique de l'association de l'eau à l'argile, donc de préciser le type de liaison qui existe entre les phases du complexe.

Les données gravimétriques et calorimétriques nous ont permis de déduire un comportement de l'eau sur les argiles, - comportement que nous avons essayé de vérifier à partir des mesures électriques.

Le plan adopté dans ce travail, est le suivant :

- Chapitre premier : Rappel des notions d'adsorption, de calorimétrie et d'électricité, nécessaires à la bonne compréhension de notre étude.
- Chapitre deux : Description des techniques expérimentales utilisées et signification des mesures effectuées.
- Chapitre trois : Présentation des minéraux argileux étudiés.
- Chapitre quatre : Résultats expérimentaux obtenus et interprétation des phénomènes observés pour chaque minéral étudié séparément.

CHAPITRE I

R A P P E L S T H E O R I Q U E S

I . 1 - ADSORPTION PHYSIQUE D'UN GAZ SUR UN SOLIDE.

A - DEFINITION

Soit un solide limité par une surface (adsorbant) ; les atomes superficiels de ce solide possèdent une énergie interne supérieure à ceux qui sont situés dans ce solide. Si la surface est maintenant au contact d'un gaz (adsorbat), les molécules de ce gaz vont frapper la surface et être retenues par des forces perpendiculaires à la surface, avant d'être réémises ; la concentration en molécules du gaz sera plus forte au voisinage de la surface qu'en son sein. Il s'ensuit la présence statistique permanente de molécules de gaz sur la surface du solide : ce phénomène est l'adsorption physique.

Ce phénomène qui s'accompagne donc d'une diminution de l'énergie libre entraîne également une diminution des degrés de liberté des molécules adsorbées ; il y a alors diminution d'entropie ; on peut en conclure que le phénomène est exothermique.

L'interaction entre une molécule d'adsorbant et une molécule ou un atome d'adsorbat, est due aux forces d'attraction de VAN DER WAALS et aux forces de répulsion qui apparaissent lorsque les nuages électroniques des deux constituants sont mis en commun.

Les forces d'attraction peuvent être elles-mêmes la somme des forces de dispersion et des forces dues éventuellement aux moments polaires des molécules de l'adsorbant, de l'adsorbat ou des deux simultanément.

L'estimation de l'énergie d'interaction E dans un cas simple conduit à l'expression du potentiel de BUCKINGHAM :

$$E = - C_{6 \exp} \cdot r^{-6} + B \exp (-ar) \quad (1)$$

ou de LENNARD-JONES ((2)) :

$$E = - C_{6.12} \cdot r^{-6} + B \cdot r^{-12} \quad (2)$$

qui se traduit par la figure (I1).

Dans ces expressions, r représente la distance entre particules attirées, a , B , $C_{6 \text{ exp}}$ et C_{6-12} étant des constantes.

Si la surface de l'adsorbant présente une périodicité atomique régulière, l'énergie potentielle suivant une droite de la surface variera également de façon périodique ; il s'ensuit que la molécule adsorbée sur un site devra franchir une barrière de potentiel pour passer de ce site à un autre (fig. I2).

L'adsorption sera localisée si l'énergie thermique RT est inférieure à la barrière de potentiel E_a , elle sera mobile dans le cas contraire.

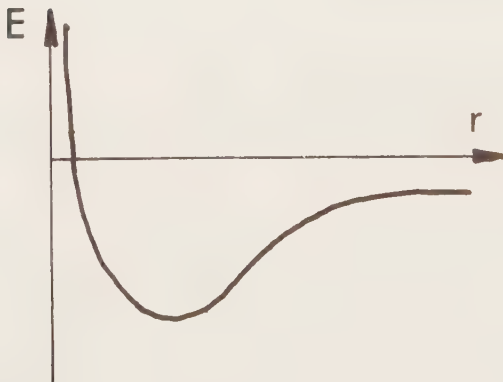


Figure I1

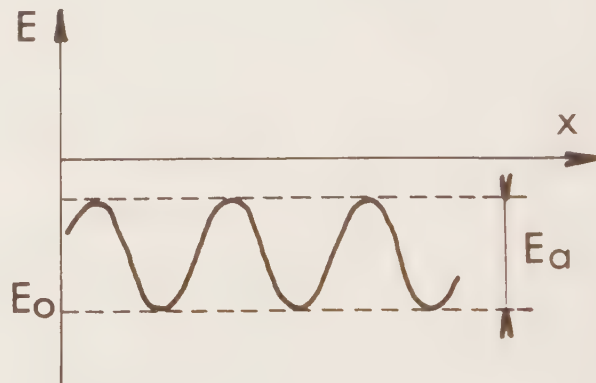


Figure I2

De façon conventionnelle, l'adsorption se fait à température constante et l'on représente la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression : la courbe obtenue est l'isotherme d'adsorption.

L'adsorption physique des gaz sur les solides a fait l'objet d'une littérature abondante - l'ouvrage bibliographique de YOUNG et CROWELL((1)), est un exemple - et diverses théories prenant en considération les caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat ont été formulées.

Les surfaces solides peuvent être uniformes ou hétérogènes, l'adsorption peut être mobile ou localisée, et se produire en monocouche ou en multicouche ; enfin il peut y avoir ou non interaction entre les molécules adsorbées.

Nous rappellerons dans ce paragraphe quelques résultats fondamentaux qui nous permettront d'interpréter nos résultats expérimentaux dans le cas précis de l'adsorption de vapeur d'eau sur les argiles.

B - ADSORPTION en MONOCOUCHE.

a - Localisée sans interaction latérale, sur une surface uniforme.

L'isotherme d'adsorption prend la forme bien connue de LANGMUIR ((3))

$$\Theta = \frac{V}{V_m} = \frac{b p}{1 + b p} \quad (3)$$

dans laquelle Θ est le taux de recouvrement et b une constante qui dépend de la nature des corps en présence, V et V_m les volumes adsorbés respectivement à la pression p et à la pression infinie (pour laquelle l'adsorption est totale en couche monomoléculaire).

Signalons toutefois que l'obéissance à cette loi peut être due à une compensation interne de plusieurs termes qui s'opposent, tels que les interactions latérales d'attraction et une surface non homogène ; HALSEY pour sa part va plus loin lorsqu'il écrit que la conformité à l'isotherme de LANGMUIR traduit fréquemment une hétérogénéité de surface. ((1)).

b - Localisée avec interaction latérale sur surface uniforme.

Si l'on suppose que chaque site a z voisins et que l'énergie d'interaction de molécules adsorbées sur deux sites voisins est E ($E > 0$ dans le cas d'une répulsion), FOWLER, au moyen de la mécanique statistique, établit l'équation suivante de l'isotherme :

$$b p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \cdot e^{\Theta z E / K T} \quad (4)$$

dans laquelle la constante b est analogue à celle de LANGMUIR. Θ est le taux de recouvrement, p la pression et T la température.

c - Localisée sans interaction latérale sur surface hétérogène.

En supposant une certaine distribution des énergies d'adsorption en fonction des sites d'adsorption ZELDOWITCH ((4)) obtient pour équation de l'isotherme :

$$V = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

plus connue sous le nom d'isotherme de FREUNDLICH. Dans cette expression V est le volume adsorbé, p la pression, k et n des constantes.

Selon CREMER et FLUGGE ((5)) puisque à basse pression l'isotherme de LANGMUIR se réduit à la loi de HENRY : $V = V_m \cdot b p$, la représentation $\log V$ en fonction de $\log p$ devrait être une droite de pente unité. Ils interprètent le fait expérimental selon lequel les pentes sont toujours inférieures à 1, en supposant que l'adsorption se produit sur des sites d'activités décroissantes.

Si le nombre de sites d'activités différentes est important, l'allure de la courbe peut être linéaire (fig. 13).

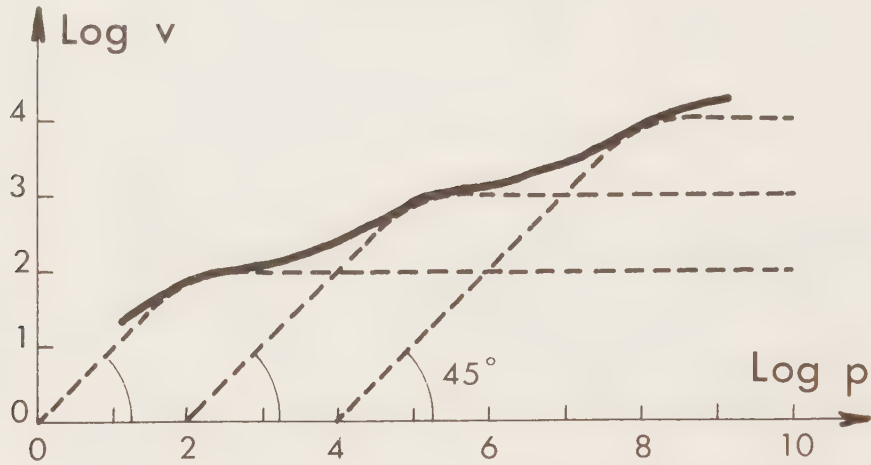


Figure 13

Critère de reconnaissance :

L'isotherme d'adsorption est exprimé par GRAHAM ((6)) sous la forme

$\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot p$, K étant l'analogie de la constante b de LANGMUIR, donc pour une adsorption idéale (monocouche, surface homogène sans interaction latérale) K est constant.

Si le système n'est pas idéal, l'étude de la variation de K en fonction de θ renseigne sur le processus de l'adsorption.

- Si K augmente avec θ , l'adsorption a lieu sur une surface uniforme, et il y a interaction entre molécules adsorbées.
- Si K diminue avec θ , l'adsorption a lieu sur une surface hétérogène et sans interaction latérale.
- Si K diminue puis augmente, sans atteindre toutefois sa valeur initiale, l'adsorption a lieu sur une surface hétérogène et présente des interactions latérales.

C - ADSORPTION en MULTICOUCHE.

a - Sur surface homogène, sans interaction latérale :

C'est la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER ((7)) qui rend compte du phénomène selon les hypothèses complémentaires suivantes :

- sur une couche adsorbée, chaque molécule sert de site d'adsorption à une molécule de la couche suivante.

- le nombre de couches est infini.

- la chaleur d'adsorption de la première couche est E_1 celle des couches suivantes est égale à la chaleur de liquéfaction du liquide E_L .

Dans ces conditions, l'équation finale obtenue est la suivante :

$$\Theta = \frac{V}{V_m} = \frac{C p}{(p_0 - p) [1 + (C - 1) p/p_0]} \quad (7)$$

Θ , V et V_m ayant la même signification que dans l'expression de LANGMUIR,

la constante C valant $C = \exp. \left(\frac{E_1 - E_L}{R T} \right)$ (8)

Une transformation de cette équation conduit à :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (9)$$

en portant $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$ on doit obtenir une droite de pente $\frac{C - 1}{V_m \cdot C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \cdot C}$ d'où les valeurs de C , V_m et $E_1 - E_L$ chaleur "nette" d'adsorption.

Le domaine des pressions relatives à l'intérieur duquel l'expression B.E.T. est vérifiée, est généralement compris entre 0,05 et 0,25.

Connaissant V_m , il est possible de déterminer la surface spécifique S de l'adsorbant, si l'on connaît l'aire σ occupée par une molécule de gaz à l'état adsorbé

$$S = \frac{\sigma \cdot N}{V_N} \cdot V_m \quad (10)$$

dans laquelle N : Nombre d'Avogadro
 V_N : Volume molaire de l'adsorbant.

Dans le cas de l'eau, la valeur de σ communément utilisée est

$$\sigma = 10,5 \text{ \AA}^2 \quad (8)$$

b - Adsorption selon un nombre fini n de couches : modification à la théorie de B.E.T.

PICKETT (9), ANDERSON (10), puis DELLYES (11), ont obtenu l'équation de l'isotherme suivante dans le cas où le solide n'admet que n couches adsorbées :

$$\Theta = \frac{V_n}{V_m} = \frac{C x (1 - x^n)}{(1 - x) [1 + (C - 1) x]} \quad (11)$$

$$\text{avec } x = \frac{p}{p_0}$$

Dans le cas d'un solide présentant une surface interne (où le nombre de couches est limité) et une surface externe (où le nombre de couches est infini) le traitement des données expérimentales est le suivant :

si l'on appelle V_e : le volume adsorbé sur la surface externe à la pression relative x
 V_{me} : le volume de la monocouche sur la surface externe
 V_i : le volume adsorbé sur la surface interne à la pression relative x
 V_{mi} : le volume de la monocouche sur la surface interne.

A la monocouche on aura $V_m = V_{mi} + V_{me}$

Pour une pression relative donnée, le volume V adsorbé sera :

$$V = V_e + V_i$$

$$\text{avec } V_e = \frac{V_{me} C x}{(1 - x) [1 + (C - 1) x]} \quad (12)$$

$$\text{et } V_i = \frac{V_{mi} C x (1 - x^n)}{(1 - x) [1 + (C - 1) x]} \quad (13)$$

Les quantités V_m et C seront définies préliminairement par utilisation de l'équation B.E.T.

V_{mi} , V_{me} et n seront définies de la manière suivante :

$$\text{Pour } x \text{ donné } V = V_e + V_i = \frac{C x}{(1 - x) [1 + (C - 1) x]} \cdot [V_{me} + V_{mi} (1 - x^n)] \quad (14)$$

ce qui donne après transformation :

$$\log \left\{ V_m - \frac{V (1 - x) [1 + (C - 1) x]}{C x} \right\} = \log V_{mi} - n \text{colog } x \quad (15)$$

En exprimant graphiquement le premier terme en fonction de $\text{colog } x$ on obtient une droite de pente $-n$ et d'ordonnée à l'origine $\log V_{mi}$, la linéarité est d'autant meilleure que x est proche de 1 : ceci s'explique par le fait que V_m et C n'ont été déterminés qu'approximativement.

$$V_{me} \text{ est évalué par la limite de } y = \frac{V (1 - x) [1 + (C - 1) x]}{C x} \quad (16)$$

quand $x \rightarrow 1$.

Pour cela on calcule la parabole $y_1 = ax^2 + bx + c$ qui représente le mieux la fonction y pour les valeurs élevées de x .

V_m est alors la valeur de y_1 pour $x = 1$.

Pour toute valeur de x on peut alors calculer V_e par application de la loi B.E.T. : par différence avec V mesuré, on peut déterminer V_i ; en portant les valeurs de :

$$\frac{x(1-x^n)}{(1-x)V_i} \quad \text{en fonction de } x, \text{ on doit vérifier la linéarité}$$

de l'équation de DELLYES sur la surface interne et en déduire V_{mi} et C avec une meilleure précision par :

$$\frac{x(1-x^n)}{(1-x)V_i} = \frac{1}{V_{mi}C} + \frac{C-1}{V_{mi}C} \cdot x \quad (17)$$

c - Adsorption sur surfaces hétérogènes, avec interactions latérales.

HALSEY ((12)) démontre que si les énergies d'adsorption à partir de la deuxième couche sont égales à la chaleur de liquéfaction du liquide, il n'est pas possible de condenser une molécule sur chaque molécule de la première couche, mais seulement au centre d'un triangle formé par ces molécules.

Dans ces conditions, les couches au delà de la première sont très peu denses et l'isotherme se réduit à une forme de LANGMUIR, dans le cas où l'on n'a pas d'interactions latérales et à une forme de FOWLER lorsque des interactions latérales sont possibles.

En prenant l'hypothèse d'une variation des chaleurs d'adsorption selon les couches considérées :

($E_2 > E_3 > E_4 \dots \dots \dots > E_L$), l'isotherme obtenue présenterait des marches (CHAMPION et HALSEY : ((13))).

En introduisant la nature hétérogène de la surface dans son raisonnement, HALSEY conclut à l'identité de l'expression de l'isotherme obtenue avec celle de FREUNDLICH correspondant à l'absence d'interactions latérales :

$$\Theta = C \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{RT}{\Delta E}} \quad (18)$$

On peut donc conclure que dans les premières couches adsorbées, l'hétérogénéité supprime les marches de l'isotherme. Le terme d'adsorption "coopérative" a été avancé pour décrire ce phénomène.

Pour étendre son raisonnement aux multicouches et atteindre des valeurs élevées de Θ , HALSEY introduit une nouvelle hypothèse sur ΔE chaleur nette d'adsorption non plus en fonction de l'hétérogénéité mais en fonction de la distance r de la couche adsorbée à la surface :

$$\Delta E = a \cdot \Theta^{-r} \quad (19)$$

Or la pression relative à laquelle se produit la condensation bidimensionnelle est

$$\frac{p}{p_0} = \exp. \left(- \Delta E / RT \right) \quad (20)$$

il s'ensuit donc que

$$\frac{p}{p_0} = \exp \left(- a \cdot \Theta^{-r} / RT \right) \quad (21)$$

Cette expression est une généralisation de l'équation de HARKINS et JURA ((14))
 $\ln P / P_0 = B - A / V^2$ obtenue à partir de l'équation d'état des films condensés (22)

$\pi = b - a \cdot \sigma$ dans laquelle π est la pression superficielle bi-dimensionnelle ; σ l'aire moyenne occupée par une molécule adsorbée ; a et b des constantes.

Mise sous la forme $\ln \ln \frac{p_0}{p} = - r \cdot \ln \Theta + \text{Cste}$ (23)

la courbe représentative de l'isotherme d'HALSEY doit être une droite de coefficient angulaire - r.

Toujours selon HALSEY "si r est grand ($r > 6$) l'attraction du solide pour la vapeur est très spécifique et ne s'étend pas loin de la surface. Quand r est plus petit ($r < 2$) les forces sont alors du type VAN DER WAALS, et sont capables d'agir à plus grande distance. La grandeur de r caractérise le type d'interaction entre une vapeur et un solide".

Pour un corps poreux, le domaine de validité de cette équation débute au-delà de la monocouche et s'arrête lorsque la condensation capillaire se produit.

I . 2 - PROPRIETES ELECTRIQUES D'UN COMPLEXE HETEROGENE. ((15 à 23)).

A - PERMITTIVITE COMPLEXE.

Un condensateur plan d'épaisseur e et de surface S, relié à une source de tension sinusoïdale $V = V_0 \exp(j \omega t)$ de pulsation $\omega = 2 \pi \cdot f$ présente dans le vide une capacité C_0 telle que :

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \quad (24)$$

ϵ_0 étant la constante diélectrique du vide qui a pour valeur, dans le système S.I.

$$\epsilon_0 = \frac{10^7}{4 \pi C^2} \text{ F/m} = \frac{1}{36 \pi \cdot 10^9} \text{ F/m} = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \quad (25)$$

La charge du condensateur est : $Q = C_0 \cdot V$ (26)

Le condensateur est traversé par le courant de charge I_c

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = j \omega C_0 V \text{ en avance de } \frac{\pi}{2} \text{ sur la tension.} \quad (27)$$

Si le diélectrique n'est plus le vide, la capacité augmente et devient :

$$C = \epsilon' \frac{S}{e} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} C_0 = \epsilon' r \cdot C_0 \quad (28)$$

ϵ' et ϵ'_r étant respectivement les permittivités absolue et relative du nouveau milieu,

Dans ce cas, le courant de charge devient :

$$\begin{aligned} I_c &= j \omega C V \\ I_c &= j \omega \epsilon'_r C_0 V \end{aligned} \quad (29)$$

Si l'on introduit un matériau présentant une conductivité électrique non nulle entre les armatures du condensateur, le diélectrique est modifié et présente des pertes ; il est traversé par :

- Un courant de charge I_c en avance de $\pi/2$ sur la tension
- Un courant I_p , en phase avec la tension, qui résulte d'une dissipation d'énergie due, par exemple, au déplacement des porteurs de charge ou à la rotation des dipôles.

$$\text{On a : } \vec{I} = \vec{I}_c + \vec{I}_p \quad (30)$$

On peut donc représenter un tel condensateur avec pertes par un circuit équivalent résistance - capacité R, C , en parallèle. (figure I 4).

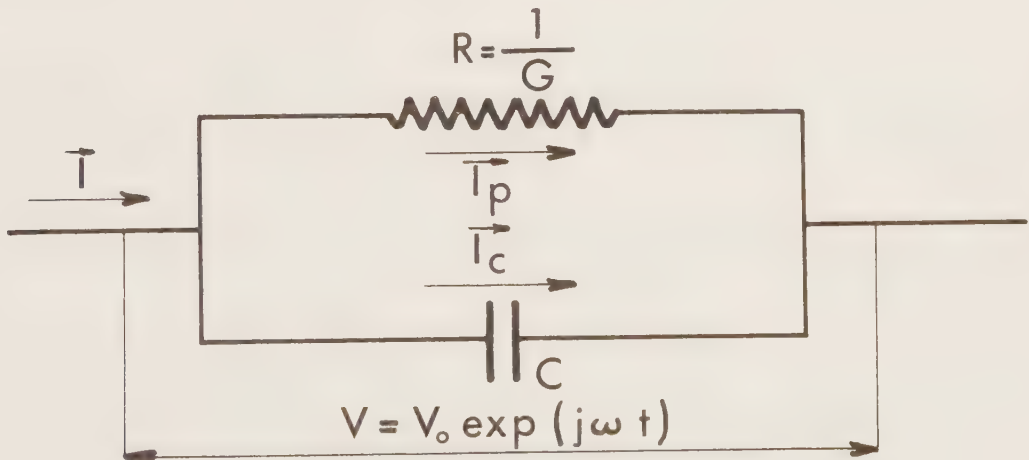


Figure I 4

On peut écrire :

$$\vec{I}_p = G \vec{V}$$

$$\vec{I}_c = j C \omega \vec{V}$$

soit :

$$\vec{I} = (G + j C \omega) \vec{V} \quad (31)$$

En admettant que cette expression (31) est de même forme que l'expression (29) et que l'on pose :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j \epsilon_r'' \quad (32)$$

ϵ_r^* étant la permittivité complexe relative du matériau, il vient :

$$\vec{I} = j \epsilon_r^* C_0 \omega \vec{V} \quad (33)$$

En égalant les expressions (31) et (33) on obtient :

$$j (\epsilon_r' - j \epsilon_r'') C_0 \omega = G + j C \omega$$

En identifiant, on retrouve l'expression (28) et

$$\epsilon_r'' C_0 \omega = G \quad (34)$$

On définirait de même une permittivité complexe absolue.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (35)$$

La partie réelle ϵ' (ou ϵ_r') de la permittivité caractérise les propriétés capacitatives du diélectrique tandis que la partie imaginaire ϵ'' (ou ϵ_r'') rend compte des pertes par conductivité.

Si l'on représente les vecteurs courants dans le plan complexe, on a (figure 15).

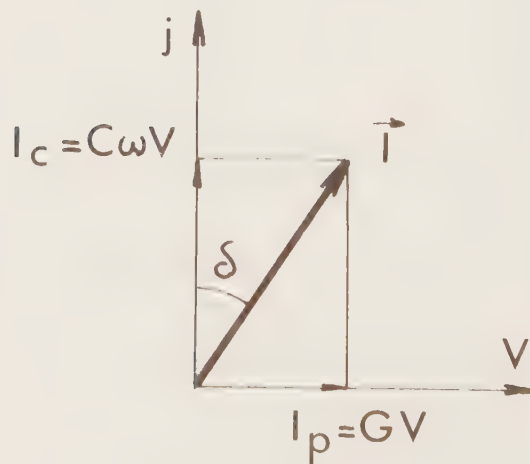


Figure 15

On peut alors caractériser le vecteur $\vec{I}$ par l'angle δ qu'il fait avec l'axe des j .

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= \frac{G}{C \cdot \omega} \\ \operatorname{tg} \delta &= \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \end{aligned} \quad (36)$$

$\operatorname{tg} \delta$ est appelé facteur de dissipation ou tangente de l'angle de perte.

En introduisant la conductivité σ du diélectrique, on peut écrire :
(dans le système S.I.) :

$$\sigma = \frac{1}{R} = \frac{e}{S} \quad (37)$$

or

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= G = C_0 \omega \epsilon''_r \\ &= \epsilon_0 \epsilon''_r \omega \frac{S}{e} \end{aligned}$$

donc

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon''_r \omega \quad (38)$$

La détermination expérimentale de ϵ' (ou ϵ'_r) et ϵ'' (ou ϵ''_r) est très simple : il suffit de mesurer, à l'aide d'un pont d'impédance, la capacité C du diélectrique - qui donne directement accès à ϵ' (ou ϵ'_r) par la relation (28) - et le facteur de dissipation $\operatorname{tg} \delta$; ϵ'' (ou ϵ''_r) est alors tiré de la relation (36).

Nota : Dans l'exposé de ce travail, seules seront utilisées les valeurs relatives de la permittivité complexe et notées sans l'indice r afin de ne pas surcharger le texte et les figures.

B - POLARISATION.

On explique l'augmentation de la capacité C quand on introduit un diélectrique entre les armatures du condensateur par le mécanisme de la polarisation du matériau.

Le condensateur étant placé dans le vide, le champ électrique entre les armatures est uniforme ; il s'ensuit que des charges électriques superficielles apparaissent à la surface des armatures : ces charges sont appelées charges vraies (figure I 6a).

Après introduction du diélectrique et établissement du champ électrique, des dipôles apparaissent à l'intérieur du diélectrique et se rangent en chaînes perpendiculaires aux armatures (figure I 6b) ; il existe alors des charges dites de polarisation aux extrémités de chaque chaîne : ces charges sont neutralisées par une partie des charges vraies qui existent sur les surfaces métalliques des électrodes, ces charges sont appelées charges liées.

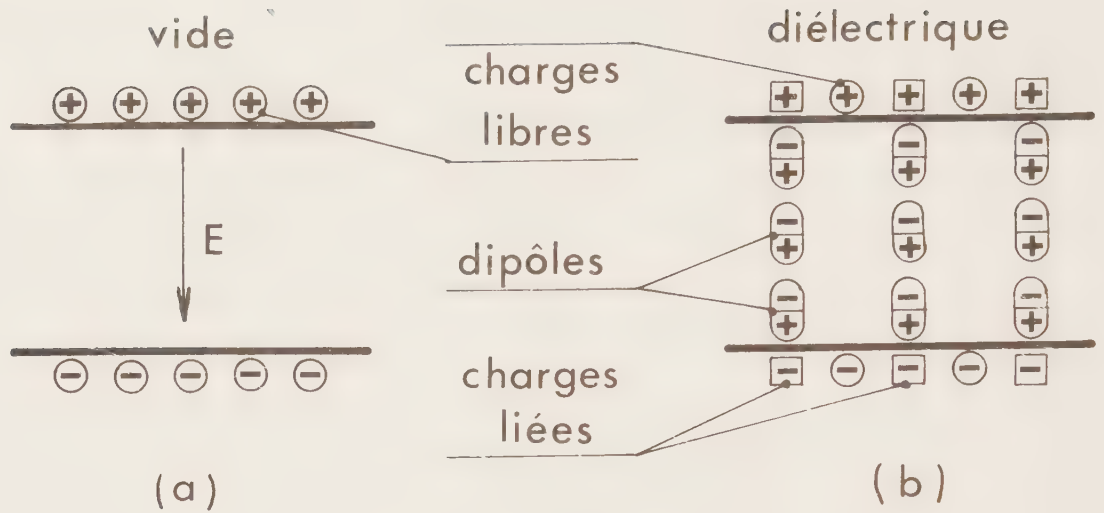


Figure I 6

Dans le vide, la relation qui lie l'induction $\vec{D}$ au champ $\vec{E}$ est :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (39)$$

Cette relation devient dans le cas d'un diélectrique :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \epsilon'_r \vec{E} \\ &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\vec{P} \text{ définissant la polarisation : } \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon'_r - 1) \vec{E} \quad (41)$$

La polarisation d'un milieu peut être due à deux grandes causes :

- la déformation de la répartition des charges électriques (glissement des électrons par rapport aux noyaux sous l'influence du champ électrique),
- l'orientation dans la direction du champ, des molécules qui possèdent un moment électrique permanent.

La polarisation d'orientation s'exprime par :

$$\vec{P}_O = N \frac{\mu^2}{3 k T} \vec{E} \quad (42)$$

T : température absolue

μ : moment électrique

$\vec{E}$: champ électrique

N : nombre de molécules par unité de volume

k : constante de BOLTZMANN.

La polarisation de déformation peut être due soit au seul déplacement des électrons (polarisation électronique P_e), soit au déplacement des atomes ou groupes d'atomes les uns par rapport aux autres (polarisation atomique P_a).

Les polarisations de déformation sont proportionnelles au champ électrique interne $\vec{E}_i$:

$$\vec{P}_e = N \alpha_e \vec{E}_i \quad (43)$$

$$\vec{P}_a = N \alpha_a \vec{E}_i \quad (44)$$

où α_e et α_a sont respectivement les polarisabilités électronique et atomique.

L'expression complète de la polarisation s'écrit :

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_o = N \left[(\alpha_e + \alpha_a) \vec{E}_i + \frac{\mu}{3 k T} \vec{E} \right] \quad (45)$$

La déformation ou les orientations qui sont à l'origine de la polarisation ne suivent pas le champ de façon instantanée. Le retard introduit est fonction du temps de relaxation c'est-à-dire du temps nécessaire pour que, après suppression du champ, la polarisation tombe à la valeur $1/e$ de sa valeur initiale.

L'existence des différents types de polarisation dépend de la fréquence du champ appliqué.

C - INFLUENCE DE LA FREQUENCE sur la PERMITTIVITE.

Les divers types de charges ou groupements de charges soumis à l'action du champ sont :

- les électrons des couches internes fortement liés aux noyaux atomiques,
- les électrons des couches externes ou électrons de valence dans les atomes ou les molécules,
- les électrons libres ou électrons de conduction,
- les ions liés à d'autres ions de charge opposée ; ces paires d'ions forment des dipôles permanents,
- les ions libres (qui peuvent être associés à des dipôles permanents),
- les dipôles induits par le champ du fait de la polarisation des molécules à moment dipolaire initialement nul.

Ces charges réagissent diversement sous l'action d'un champ.

- les charges libres positives se déplacent dans la direction du champ,
- les charges liées tendent à se déplacer mais sont maintenues par des forces de rappel qui croissent rapidement avec la déformation,
- des dipôles tendent à s'orienter dans la direction du champ en ayant à vaincre les forces d'agitation thermique.

Chaque type de charge se déplace ou se déforme avec une vitesse fonction de la masse des particules et des forces de rappel.

Suivant la fréquence du champ, on observe les phénomènes suivants :

- la fréquence diminuant de 10^{19} à 10^{12} , on a successivement et dans l'ordre : vibrations des électrons internes, puis des électrons de valence, enfin des atomes - Pour ces domaines, le rappel des particules à leur position d'équilibre se fait à grande vitesse, il en résulte que les forces d'inertie sont importantes : ce phénomène est caractéristique de la résonance.

- si l'on continue d'abaisser la fréquence, un nouveau phénomène apparaît : les dipôles qui étaient initialement orientés dans le champ sont soumis, si ce champ s'annule brusquement, à des forces qui tendent à leur faire reprendre une orientation quelconque, c'est-à-dire à redonner une isotropie au système. Ces forces sont dues aux collisions avec les particules voisines qui transmettent aux dipôles une partie de leur énergie cinétique d'origine thermique.

Ces forces de frottement, que l'on peut d'ailleurs assimiler à des forces de viscosité, sont prépondérantes sur les forces d'inertie ; il s'agit d'un phénomène de relaxation.

En général, ce phénomène de relaxation dipolaire se produit entre 10^{10} et 10^7 Hz, mais on peut le mettre en évidence pour des fréquences extérieures à cet intervalle.

- aux basses et très basses fréquences (jusqu'à 10^{-4} Hz) des phénomènes de relaxation mettant en jeu l'ensemble de l'échantillon peuvent intervenir (effet MAXWELL-WAGNER causé par l'hétérogénéité du milieu), mais risquent d'être fortement perturbés par des effets d'électrodes.

D - RELAXATION ou ABSORPTION DIPOLAIRE DEBYE. ((24))

Sous l'action du champ électrique alternatif, les molécules polaires sont soumises à une force qui tend à les faire basculer de façon à être dans le sens du champ électrique.

Ce phénomène n'est pas instantané car les molécules peuvent être soumises de la part des molécules voisines à des forces que DEBYE assimile à des forces de viscosité.

L'agitation thermique tend à faire prendre aux molécules toutes les orientations possibles, mais la présence du champ électrique crée une orientation moyenne qui n'est atteinte qu'avec une constante de temps τ .

$$\tau = \frac{3 \eta V}{k T} \quad (46)$$

où V représente le volume de la molécule supposée sphérique et η la viscosité.

L'expression de la permittivité complexe peut s'écrire :

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i \omega \tau} \quad (47)$$

ou en séparant les parties réelle et imaginaire.

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (48)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (49)$$

où ϵ_s et ϵ_{∞} sont les valeurs de la permittivité à des fréquences respectivement nulle et infinie.

La représentation graphique (figure I 7) de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence appelle les remarques suivantes : la courbe ϵ'' passe par un maximum lorsque $\omega \tau = 1$; ce qui correspond à une fréquence critique :

$$f_c = \frac{1}{2 \pi \tau} \quad (50)$$

pour cette même fréquence, la courbe ϵ' présente un point d'inflexion.

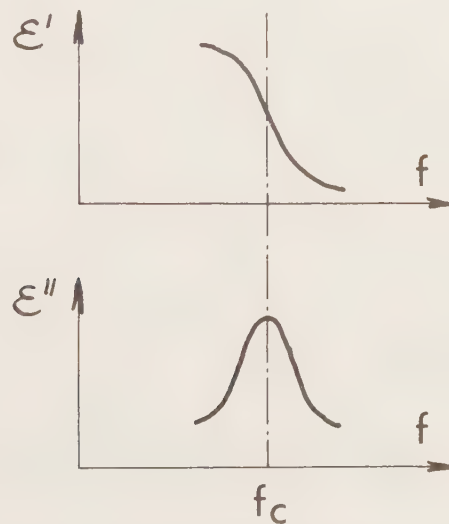


Figure I 7

Si l'on élimine $\omega \tau$ entre les relations (48) et (49) on obtient :

$$\epsilon''^2 + \epsilon'^2 - \epsilon' (\epsilon_s + \epsilon_{\infty}) + \epsilon_s \cdot \epsilon_{\infty} = 0 \quad (51)$$

qui est l'équation d'un cercle centré sur l'axe des ϵ' au point d'abscisse :

$$\frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2} \quad \text{et de rayon} \quad \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2}$$

c'est le cercle de COLE-COLE ((25)).

Si les dipôles sont de plusieurs types, il existe alors un ensemble des temps de relaxation distribués selon la nature des dipôles en une fonction : $f(\tau)$

La représentation de ϵ'' fonction de ϵ' demeure toujours un cercle mais dont le centre se trouve en-dessous de l'axe des ϵ' ; la valeur de l'angle α est caractéristique de la distribution des temps de relaxation.

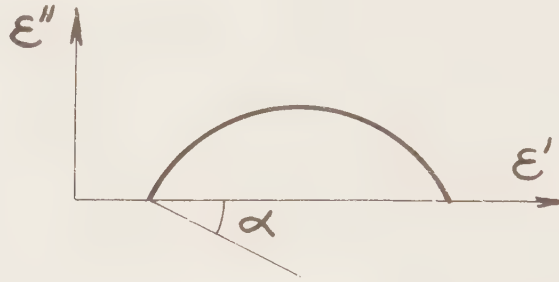


Figure 18

Un paramètre couramment employé pour caractériser l'abaissement du centre du cercle est h défini par :

$$\alpha = h \cdot \frac{\pi}{2}$$

E - EFFET MAXWELL-WAGNER.

L'effet MAXWELL-WAGNER est un phénomène de relaxation associé à la conductivité qui apparaît dans un diélectrique constitué de plusieurs matériaux différents qui peuvent ne pas présenter isolément un phénomène de dispersion électrique.

Il résulte de l'accumulation des charges aux interfaces des constituants et caractérise donc l'hétérogénéité du diélectrique.

Le calcul des permittivités à partir du concept macroscopique d'admittance ((26)) ((27)) ((28)) a été effectué dans le cas où le diélectrique est constitué par l'empilement de deux matériaux différents.

Les résultats en sont les suivants :

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (52)$$

$$\epsilon'' = \epsilon'_{\infty} \frac{\tau}{\omega \tau_1 \tau_2} + (\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (53)$$

où ϵ'_s et ϵ'_{∞} sont fonction des temps de relaxation τ_1 et τ_2 de chaque élément, de celui du milieu complet τ et des caractéristiques R et C de chaque constituant.

Ces relations s'identifient à celles de DEBYE, le terme additionnel de la partie imaginaire introduisant une déviation par rapport au cercle de COLE-COLE. (figure I 9).

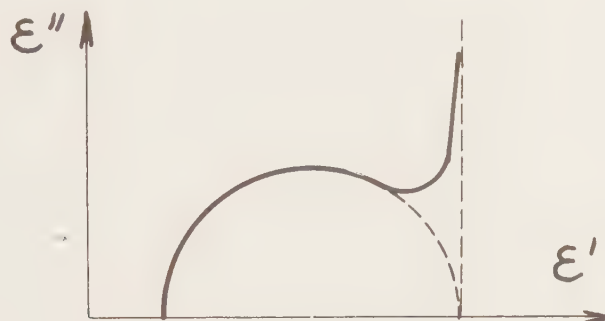


Figure I 9

Deux cas particuliers sont à noter :

a/ les matériaux présentent le même temps de relaxation

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau$$

On montrerait que le diagramme se ramène à une demi-droite d'abscisse ϵ'_0 .

b/ si l'un des matériaux est un isolant parfait, $\tau_1 = \infty$ et l'on retrouve l'expression de DEBYE de relaxation pure.

I . 3 - CHALEUR D'ADSORPTION.

Il convient tout d'abord de définir avec précision ce terme dont la définition, jadis variable selon les auteurs, a été précisée par HILL ((29)) et EVERETT ((30)).

Au cours d'une transformation donnée, la chaleur échangée entre un système et le milieu qui l'entoure, dépend de la façon dont s'effectue cet échange : en d'autres termes, toute définition devra préciser d'une part le système et le milieu extérieur, d'autre part les conditions dans lesquelles la transformation a lieu.

En outre, si l'on veut utiliser les lois d'égalité de la thermodynamique, il est nécessaire de considérer des données expérimentales relatives à des équilibres et l'on doit s'assurer que le processus d'adsorption est réversible.

C'est dans ces dernières hypothèses que nous nous placerons en comptant positivement les quantités (chaleur ou travail) reçues par le système.

Considérons le système d'adsorption comme constitué de n_a moles d'adsorbant,

n_s moles d'adsorbant en équilibre avec n_g moles de gaz ; et supposons qu'au cours de l'adsorption de dn_s moles de gaz, il y ait eu transfert de chaleur dQ .

La chaleur différentielle d'adsorption (différente suivant le processus d'adsorption qui reste à préciser) sera :

$$q = \frac{dQ}{dn_s} \quad (54)$$

et la chaleur intégrale d'adsorption correspondante aura pour expression :

$$Q = \int_0^{n_s} q \cdot dn_s \quad (54 \text{ bis})$$

I - Si maintenant, on considère l'adsorbant et l'enceinte inertes, on pourra écrire que le dégagement de chaleur est égal à la variation de l'énergie interne des molécules qui passent de l'état gazeux à l'état adsorbé (dans ce qui va suivre, les indices g et s caractérisent respectivement la phase gazeuse et la phase adsorbée).

$$dQ_{\text{int}} = -dU_g - dU_s \quad (55)$$

$$\text{avec } U_g = n_g u_g \quad U_s = n_s u_s \quad dn_s = -dn_g$$

u_g et u_s étant les énergies internes molaires moyennes, U_g et U_s les énergies internes totales de chaque phase.

soit

$$\frac{dQ_{\text{int}}}{dn_s} = u_g - u_s - n_g \frac{\partial u_g}{\partial n_g} - n_s \frac{\partial u_s}{\partial n_s} \quad (56)$$

Si le processus d'adsorption est isotherme, u_g est indépendant du volume et de la pression, l'expression devient :

$$\frac{dQ_{\text{int}}}{dn_s} = u_g - u_s - n_s \frac{\partial u_s}{\partial n_s}$$

Si l'on appelle $\bar{u}_s$ l'énergie interne molaire différentielle de la phase adsorbée, il vient :

$$\frac{dQ_{\text{int}}}{dn_s} = u_g - \bar{u}_s \quad (57)$$

Cette quantité est la véritable chaleur différentielle d'adsorption appelée q_d

2 - Pour un système isotherme non isolé, avec fourniture de travail par l'extérieur, il faut tenir compte, dans la variation d'énergie interne du calorimètre de l'expression de ce travail.

$$dQ_{\text{th}} = dQ_{\text{int}} - P \cdot dV \quad (58)$$

Le volume V_s de la phase adsorbée étant négligeable on aura :

$$V = V_g \quad \text{avec} \quad P V_g = n_g R T$$

soit

$$d Q_{th} = d Q_{int} - R T \, d n_g + V_g \, d P$$

ou

$$\frac{d Q_{th}}{d n_s} = \frac{d Q_{int}}{d n_s} + R T + V_g \frac{d P}{d n_s} \quad (59)$$

Dans un montage différentiel avec cellule de référence, le dernier terme s'annule et l'on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d Q_{th}}{d n_s} &= \frac{d Q_{int}}{d n_s} + R T \\ &= u_g + R T - \overline{u_s} \end{aligned}$$

Si h_g est l'enthalpie molaire moyenne de la phase gazeuse et $\overline{h_s}$ l'enthalpie molaire différentielle de la phase adsorbée, il vient :

$$\frac{d Q_{th}}{d n_s} = h_g - \overline{h_s} \quad (60)$$

qui est la chaleur isostérique d'adsorption.

Nous verrons plus loin que le processus expérimental suivi correspond à ce dernier cas étudié.

CHAPITRE II

T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S

E T

S I G N I F I C A T I O N S D E S G R A N D E U R S M E S U R E E S

II . 1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A - COUPLAGE GRAVIMETRIE - MESURES ELECTRIQUES.

Le montage expérimental comporte les éléments suivants (figure II 1) :

- Une balance UGINE-EYRAUD, modèle B 60 à rééquilibrage magnétique ((31)) équipée d'un groupe de pompage permettant de désorber l'échantillon pendant 24 heures à 25°C avant la construction de l'isotherme.

- Une cellule de conductivité électrique du même type que celle utilisée par MURAT et BARRIAC ((32)) pour l'étude de la déshydratation thermique des hydrates : elle est constituée (fig. II 2) de deux disques de platines (8) entre lesquels l'échantillon (7) est placé, ces disques sont centrés sur des parties en céramique (6), le serrage est assuré par des ressorts (4) ; l'ensemble est placé dans une enceinte en verre Pyrex (5) munie d'une cage de FARADAY (10) ; deux électrodes (1), passant à travers un bouchon (2) par des passages étanches et isolants (3), relient les disques à l'extérieur.

L'enceinte est adaptée sur la rampe à vide alimentant la balance, à proximité du tube laboratoire.

La cellule et le tube laboratoire sont placés dans un thermostat dont la température est fixée à $25^{\circ} \text{C} \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ et reliés à la source de tension de vapeur. Les échantillons, tant pour les mesures électriques que pour les mesures gravimétriques, sont de forme cylindrique ($\emptyset = 12 \text{ mm}$, $e = 1$ à 2 mm) et obtenus par légère consolidation de 500 mg de poudre sous une pression de 500 bar.

- Une source de tension de vapeur : c'est une ampoule contenant de l'eau, placée

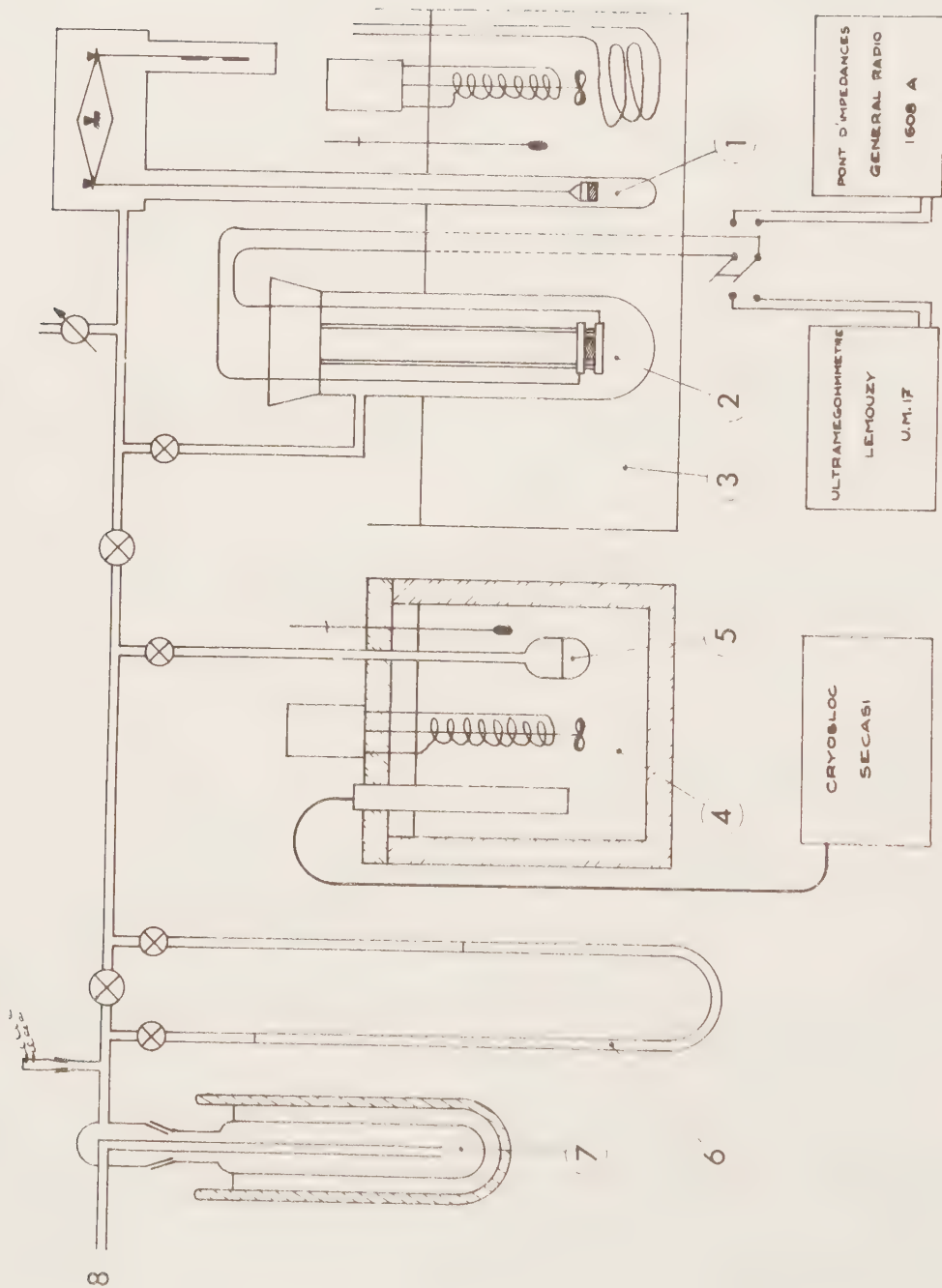


Figure II 1 - Montage expérimental : - gravimétrie

- mesures électriques

- 1 - Tube laboratoire de la balance et nacelle porte-échantillon ; 2 - Cellule de conductivité ; 3 - Bain thermostaté ;
 4 - Enceinte isotherme ; 5 - Source de tension de vapeur ; 6 - Manomètre ; 7 - Piège à azote liquide ; 8 - Vers le groupe de pompage.

dans un bain calorifugé (mélange alcool méthylique + eau) dont la température peut être fixée entre - 20° C et + 24° C à l'aide d'un thermoplongeur cryostatique SECASI.

- Ce montage permet de couvrir le domaine de pression relative de 0,03 à 0,95 environ, le laboratoire étant maintenu à une température supérieure à 25° C, afin d'éviter toute condensation dans l'installation.

Les pressions de vapeur d'eau sont contrôlées à l'aide d'un manomètre à huile de silicone, les lectures sont effectuées avec un cathétomètre au vingtième de millimètre.

- Un ensemble de mesures électriques permettant de déterminer la résistivité en courant continu sous 50 volts (ultra-mégohmmètre LEMOUZY UM 17), et les conductivité, capacité et angle de perte, à différentes fréquences en courant alternatif (pont d'impédance Général Radio 1608 A, alimenté par une source basse fréquence Général Radio). Les liaisons de la cellule contenant l'échantillon sont réalisées par cordons coaxiaux blindés.

- Un ensemble d'enregistrement électronique MECI permettant de tracer l'isotherme gravimétrique avec grande précision (16 mm pour une prise de poids de 1 mg) et de suivre la cinétique d'adsorption.

Les temps d'équilibre sont variables suivant le solide étudié : de 30 minutes à plusieurs heures dans le cas de fortes interactions entre l'adsorbat et le solide.

L'interprétation des mesures électriques est basée sur l'assimilation du complexe échantillon - phase adsorbée au condensateur avec pertes envisagé au chapitre précédent.

Il faut toutefois noter que les jonctions et les connexions entraînent les effets parasites sur les grandeurs mesurées ; il convient donc d'en préciser l'importance :

Si l'on admet que les connexions réalisent une capacité C_p en parallèle avec celle de l'échantillon C ; la capacité mesurée C_m est :

$$C_m = C_p + C$$

ou, le diélectrique étant le vide

$$C_{om} = C_p + C_o \text{ car } C_p \text{ garde une valeur constante.}$$

Des mesures de C_{om} sous vide pour différentes valeurs d'écartement des électrodes ont permis, à partir du calcul de C_o de déterminer C_p .

- Cette valeur est effectivement constante et, pour le montage considéré, égale à 0,75 pF.

B - COUPLAGE GRAVIMETRIE - MICROCALORIMETRIE.

- Montage expérimental

Le montage expérimental est constitué par :

• une balance UGINE-EYRAUD, modèle B 60 à rééquilibrage magnétique du même type que celle utilisée dans le montage précédent ; la portée du fléau est de 200 g, la sensibilité est supérieure à 0,1 mg.

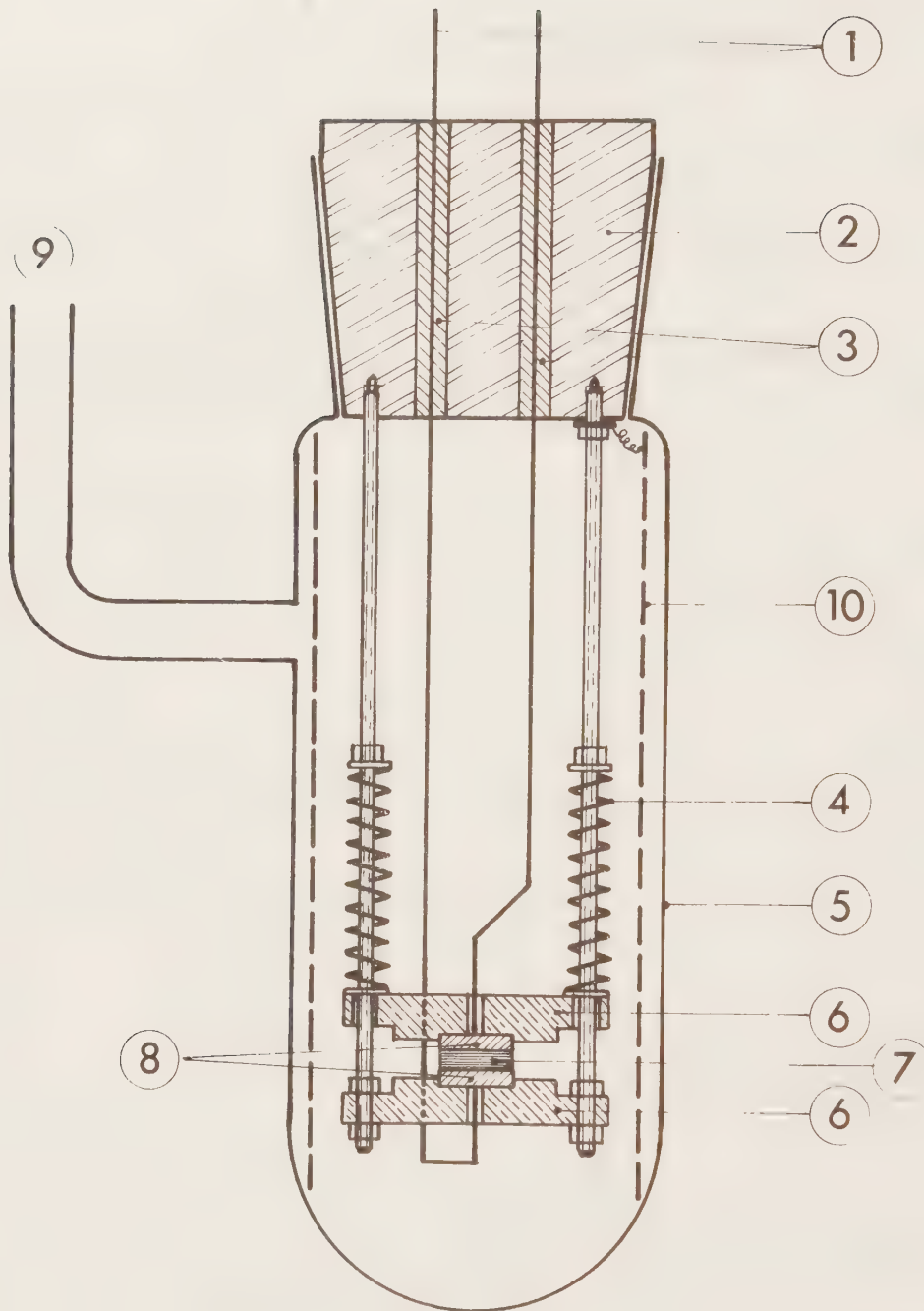


Figure II 2 - Cellule de conductivité

1 - Electrodes (fils de platine) ; 2 - Rodage aluminium ; 3 - Passage étanche en céramique ;
 4 - Système de ressorts assurant le serrage de l'échantillon ; 5 - Enceinte en verre Pyrex ;
 6 - Blocs céramique ; 7 - Echantillon ; 8 - Disques de platine ; 9 - Sortie vers la source de
 tension de vapeur ; 10 - Cage de Faraday.

. un microcalorimètre RICHARD-EYRAUD - ((33)) ((15)) dont l'élément sensible est constitué par une barette de thermocouples placée entre la cellule laboratoire et la cellule témoin, dans l'axe de symétrie du bloc calorimétrique.

Tout phénomène endothermique ou exothermique dans la cellule laboratoire fait apparaître un courant dans le circuit des thermocouples fermé sur un galvanomètre enregistreur. Un amplipspot permet d'amplifier ce signal avant de le transcrire sur un enregistreur SEFRAM travaillant sur la sensibilité de 250 mV.

Dans ces conditions, toute puissance dégagée se traduit en régime stationnaire par une déviation sur l'enregistreur. Elle est par exemple de 20 mm pour une puissance de 10^{-3} cal/sec à 25° C.

Lorsqu'il s'agit d'un signal variable en fonction du temps, l'enregistreur décrit un thermogramme dont l'aire est proportionnelle à l'énergie mise en jeu dans l'intervalle de temps correspondant. Un intégrateur associé à l'enregistreur mesure ces aires. On note à 25° C : 2040 mm² par calorie pour un déroulement du papier enregistreur de 6 mm par minute.

L'étalonnage à différentes températures manifeste un maximum de sensibilité entre 150 et 300° C avec la valeur de 2600 mm² par calorie.

- Utilisation en microcalorimétrie d'adsorption.

Dans les études d'adsorption qui font l'objet du présent travail, balance et microcalorimètre sont intégrés dans une installation de vide standard et reliés de façon symétrique à un système d'introduction de gaz ou de vapeur. En ce qui concerne le calorimètre, la liaison est assurée par deux tubes nickel qui entrent à frottement doux dans les cellules d'alumine frittée avec une parfaite symétrie du montage. Deux nacelles identiques entrent elles-mêmes à frottement doux dans les tubes de nickel. Une d'entre elles contient l'échantillon.

Au cours de l'adsorption d'eau, on peut faire varier par incrément et maintenir constantes les tensions de vapeur d'eau de l'évaporateur entre 10^{-4} et 25 torr grâce à un cryostat BRT 13 AIR LIQUIDE travaillant entre - 80 et 25° C avec une précision de l'ordre de 0,5° C environ.

Les échantillons sont mis en place sous forme de poudre dans chacun des dispositifs de mesure et leurs températures maintenues égales et constantes pendant toute la durée de l'adsorption.

- Grandeur thermodynamique mesurée.

La vapeur d'eau est admise dans la rampe à vide en incréments suffisamment petits pour que le dégagement de chaleur soit faible ; dans ces conditions le calorimètre pourra être considéré comme isotherme.

D'autre part, le travail de compression de la vapeur doit être considéré comme nul puisque les cellules calorimétriques (dont une comportant l'échantillon) sont placées dans des thermopiles en opposition.

On se trouve donc dans le champ des hypothèses formulées au chapitre précédent et l'on pourra admettre que la chaleur d'adsorption mesurée est la chaleur différentielle d'adsorption.

- Remarques.

Le fait d'utiliser des poudres ou des comprimés n'entraîne pas, dans les expériences de gravimétrie de différence notable dans l'allure de l'isotherme (seul le temps d'équilibre peut quelquefois être différent).

Il est néanmoins apparu que dans le couplage gravimétrie-mesures électriques, les quantités adsorbées étaient supérieures à celles mesurées dans le couplage gravimétrie - calorimétrie.

Cela tient à ce que dans le deuxième procédé, la mesure de la quantité adsorbée est effectuée lorsque le dégagement thermique ne provoque plus de manifestation enregistrable : cela ne signifie nullement que l'adsorption est terminée, mais plutôt que la puissance thermique alors mise en jeu, est trop faible pour être décelée comme l'a constaté M. EYRAUD ((19)).

Malgré cet inconvénient, ce processus expérimental a été conservé, au cours des mesures calorimétriques pour éviter une fluctuation de la ligne de base au cours des enregistrements.

II . 2 - SIGNIFICATION des GRANDEURS MESUREES.

A . Influence de l'eau adsorbée :

L'échantillon d'argile soumis au champ électrique constitue un diélectrique hétérogène formé de grains identiques en contact les uns avec les autres ; chaque grain étant lui-même constitué par un empilement de feuillets.

Le circuit parallèle équivalent d'un tel échantillon ne rend compte que des propriétés globales de l'échantillon. Aussi certains auteurs ((34)) ont-ils proposé de décomposer ce circuit de la manière suivante en considérant le grain et le contact (figure II 3).

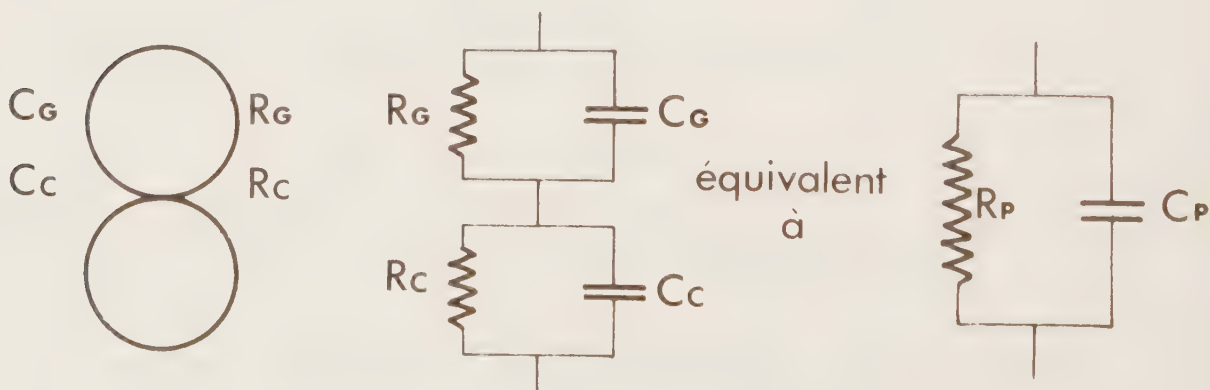


Figure II 3

Pour des fréquences supérieures à 100 Hz, ils concluent à l'identité:

$$R_p = \frac{R_g R_c (C_g + C_c)^2}{R_g C_g^2 + R_c C_c^2} \quad (61)$$

et

$$C_p = \frac{C_c C_g}{C_c + C_g} \quad (62)$$

Il faut alors considérer deux cas, suivant que le matériau est à l'état sec ou hydraté.

- Pour un échantillon anhydre, du fait du très faible espace interparticulaire, on peut poser :

$$C_c \gg C_g$$

et

$$R_c \gg R_g$$

il vient alors

$$R_p \approx R_g$$

$$C_p \approx C_g$$

Les caractéristiques mesurées sont celles du grain seul.

- Pour un échantillon hydraté, c'est l'eau adsorbée qui assure le contact entre les grains.

On peut alors penser que :

$$R_g \gg R_c$$

et

$$C_g > C_c$$

il vient

$$R_p \approx R_c$$

$$C_p \approx C_c$$

Les caractéristiques mesurées seront celles du contact donc de l'eau adsorbée.

- Il est bien évident que du fait de la modification géométrique du complexe, les caractéristiques du grain seul sont modifiées. Néanmoins, le rôle de l'eau reste prédominant - les mesures électriques permettront alors de suivre l'évolution de la phase adsorbée.

B. signification précise de ϵ' . $(\epsilon' = \frac{C}{C_0})$

ϵ' traduit la "capacité" du système.

S'il s'agit d'un isolant parfait, aucune perte par conductivité ou absorption ne doit se manifester. On est en présence d'un condensateur idéal.

B. Signification des variations de ϵ' .

On représente généralement la variation ΔC de capacité par rapport à l'état anhydre en fonction du volume V de gaz adsorbé. KURBATOV, MAC INTOSH, THORP et KHODADADI, ont étudié l'adsorption sur gel de silice, de différents gaz. CHANNEN et MAC INTOSH ((35)) résumant ces études ont montré que dans le cas des adsorbants poreux, la courbe $\Delta C = f(V)$ présentait une cassure pour une valeur de V_c , appelée volume critique.

Ce volume critique ne correspondrait pas nécessairement au volume V_m de la monocouche, contrairement à ce qu'ont suggéré de nombreux auteurs, mais il serait lié à l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption plutôt qu'à la surface spécifique.

KUROSAKI ((36)) ((37)) étudiant la polarisation du gel de silice en présence de vapeur d'eau, interprète les variations de constante diélectrique à partir du degré de liberté des dipôles des molécules adsorbées.

Au début de l'adsorption, l'eau est très fortement liée au solide alors qu'ultérieurement, au-delà de la monocouche, elle présente une liberté de rotation plus grande, entraînant l'augmentation de la polarisation.

Une deuxième cassure dans la variation de ϵ' en fonction du volume adsorbé peut se produire dès l'apparition de la condensation capillaire, quand la chaleur d'adsorption devient égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

PETRIE et MAC INTOSH ((38)) attribuent le changement de pente non pas au changement de nature du diélectrique mais plutôt à un début d'adsorption sur des sites où le champ électrique interne est totalement différent.

C. signification de ϵ'' .

Nature des pertes électriques.

ϵ'' rend compte des pertes électriques, lesquelles sont de plusieurs natures :

- Pertes par conductivité dues à la migration des charges libres dans le milieu.
- Pertes par absorption de relaxation liées à des mouvements des dipôles quand on applique un champ électrique.
- Pertes par effet MAXWELL-WAGNER qui est aussi un phénomène d'absorption, causé par l'association de matériaux diélectriques, lesquels peuvent ne pas présenter isolément de phénomène de dispersion intrinsèque ((28)). Il s'agit donc d'une polarisation interfaciale dans l'empilement des diélectriques.

Pour un état d'hydratation donné, les trois types de pertes peuvent se manifester simultanément.

Il convient donc de faire la part de chacun au sein de la valeur globale ϵ'' mesurée si l'on veut expliquer le phénomène.

Les pertes d'énergie étant proportionnelles aux valeurs de ϵ'' ((39)), il s'ensuit que

si l'on désigne respectivement par ϵ''_a et ϵ''_c , les grandeurs associées aux pertes par absorption et par conductivité, on obtient :

$$\epsilon'' = \epsilon''_a + \epsilon''_c \quad (63)$$

Si l'on détermine la conductivité σ du diélectrique sous courant continu, on peut alors évaluer ϵ''_c sachant que

$$\sigma = \frac{1}{R} = \frac{e}{S} \quad (64)$$

et

$$\frac{1}{R} = C_0 \cdot \omega \cdot \epsilon''_c \quad (65)$$

il vient donc

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon''_c \cdot \omega$$

soit

$$\epsilon''_c = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega} \quad (66)$$

L'étude des variations de ϵ'' en fonction de la fréquence rend compte de l'existence des pertes par absorption ou conductivité.

S'il y a seulement conductivité, on a :

$$\epsilon'' = \epsilon''_c = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$$

or pour un état d'hydratation donné σ est constant

donc

$$\epsilon'' = k \cdot \frac{1}{f}$$

ou

$$\text{Log } \epsilon'' = - \text{Log } f + \text{constante}$$

et la représentation de $\text{Log } \epsilon''$ en fonction de $\text{Log } f$ est une droite de pente - 1 ((40)) ((41)).

Si la valeur absolue de la pente de la courbe est inférieure à 1, c'est que des pertes par absorption se produisent.

Cas où les pertes par conductivité sont faibles vis à vis des pertes globales ($\epsilon''_c \ll \epsilon''$).

Si le terme ϵ''_c est négligeable vis à vis de ϵ'' on peut penser que ϵ'' et ϵ' correspondent à un phénomène de dispersion qui dans le domaine des ondes kilométriques doit être attribué à l'existence de charges à la surface des grains, c'est à dire à une polarisation interfaciale de type MAXWELL-WAGNER.

Les valeurs ϵ' et ϵ'' peuvent alors obéir aux lois de DEBYE et admettre une représentation dans le plan de COLE-COLE en arc de cercle.

On pourra alors analyser l'influence de la teneur en eau sur l'importance de la polarisabilité du réseau, sur la valeur de la fréquence et sur celle des temps de relaxation.

Cas où les pertes par conductivité sont de l'ordre de grandeur des pertes globales
 ($\epsilon''_c \approx \epsilon''$).

Si le terme ϵ''_c est de l'ordre de ϵ'' , ou bien la polarisation interfaciale est nulle, ou bien il n'est plus possible de l'analyser - les erreurs sur la différence $\epsilon'' - \epsilon''_c$ étant trop importantes.

Si de plus le diagramme COLE-COLE - en considérant la valeur globale ϵ'' - est représenté par une droite, on peut conclure à un mécanisme de conductivité ionique et relier les valeurs à la dissociation de la phase adsorbée (en effet, l'étude théorique montre que la conductivité par porteurs libres est une fonction exponentielle du nombre de porteurs par unité de volume).

L'expression de ϵ'' peut alors s'écrire :

$$\epsilon'' = \epsilon''_0 \cdot e^{C \cdot w} \quad (67)$$

FRIPIAT ((42)) a montré expérimentalement ce fait, et obtenu par analogie :

$$\epsilon' = \epsilon'_0 \cdot e^{K \cdot w} \quad (68)$$

il s'ensuit :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon''_0}{\epsilon'_0} e^{(C - K) \cdot w} \quad (69)$$

(dans ces expressions w désigne la teneur en eau)

Ce phénomène avait déjà été observé avec des systèmes eau-zéolite ((44)) et gel de silice-ammoniac ((43)).

Cette conduction ionique observée est généralement attribuée aux protons ((42)) ((45)) ((46)).

Son apparition peut résulter des trois mécanismes suivants :

a - mécanisme orientationnel, (BJERRUM) ((47)).

Il suppose l'existence d'une distribution irrégulière de protons sur les liaisons hydrogène entre molécules d'eau. La rotation des molécules d'eau autour de leurs liaisons hydrogène normales permet le transfert des protons d'une liaison à une autre, donc leur déplacement à travers le réseau formé par l'eau adsorbée.

De telles liaisons sont relativement énergiques puisque les protons ne possèdent qu'une liberté de rotation. Le film d'eau adsorbé est relativement immobile. Dans ces conditions, le transfert des protons est essentiellement fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées, donc de la teneur en eau.

La valeur :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''_0}{\epsilon'_0} \cdot e^{(C - K) \cdot w}$$

doit donc être fonction de w ; pour cela il faut que

$$C - K > 0 \quad \text{soit} \quad \frac{C}{K} > 1$$

b - mécanisme translationnel.

La présence d'un proton en excès sur une molécule d'eau ou la perte d'un proton par une molécule d'eau, conduit respectivement à l'apparition de défauts structuraux du type H_3O^+ ou OH^- . Les défauts peuvent se déplacer par translation d'un proton le long d'une liaison hydrogène. Des réactions en chaîne du type :



permettent une migration des porteurs de charge dans la phase adsorbée. Les protons possédant une grande liberté de translation, leur mobilité est de 10 à 100 fois plus grande que celle résultant du mécanisme orientationnel ((48)) ((49)).

Avec une telle condition, la configuration du film adsorbé devient sans importance et la valeur de θ ne doit pas être influencée par la teneur en eau.

Il en découle que

$$C - K = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{C}{K} = 1$$

On peut donc dire que le rapport $\frac{C}{K}$ caractérise la mobilité de l'eau adsorbée.

c - interaction entre l'eau et un cation échangeable.

C'est le cas de la formation des "cales" d'eau au voisinage des cations compensateurs de charge des montmorillonites ((50)).

Les protons apparaissent selon la réaction :



Les liaisons étant très fortes, le rapport $\frac{C}{K}$ doit être très élevé, traduisant l'immobilité des molécules d'eau fixées.

On pourra également considérer qu'aux forts taux d'hydratation et au-dessus de 273° K dans le cas des minéraux contenant des ions compensateurs de charge, que ces ions pourront migrer dans la phase adsorbée et l'on observera alors une conduction ionique ; les cations pouvant jouer le rôle de porteurs de charges eux-mêmes ou imposer un nouveau type de liaisons aux molécules d'eau. MAMY ((50)).

II . 3 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

A - MESURES GRAVIMETRIQUES.

Pour chaque valeur de la pression relative P/P_0 de la vapeur d'eau, on a relevé la prise de poids de l'échantillon, que l'on traduit par la teneur en eau.

$$w \% = \frac{\text{Poids d'eau adsorbée}}{\text{poids du solide sec}} \times 100$$

B - MESURES CALORIMETRIQUES.

Pour chaque incrément de pression relative P/p_0 , l'intégrateur permet de calculer l'énergie ΔQ mise en jeu par l'adsorption de la quantité d'eau Δn_s . Le rapport de ces deux quantités

$$\frac{\Delta Q}{\Delta n_s} \text{ est la chaleur d'adsorption.}$$

C - MESURES ELECTRIQUES.

Pour chaque valeur de P/p_0 les mesures suivantes sont effectuées :

. en courant continu sous une tension de 50 V, résistance R de l'échantillon.

Elle permet de traduire sa conductivité σ à partir de

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{e}{S}$$

avec e : épaisseur de l'échantillon,

S : section de l'échantillon,

Les valeurs de σ sont données en $(\Omega \cdot m)^{-1}$

La valeur de R retenue est celle obtenue jusqu'à complète polarisation de l'échantillon, c'est-à-dire, jusqu'à ce que, en fonction du temps, R , soit devenue constante.

Cela a nécessité quelquefois des temps de plusieurs heures.

. en courant alternatif, pour des fréquences comprises entre 10^2 Hz et 10^5 Hz, capacité C_p du circuit parallèle équivalent et de la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$.

Ces dernières conduisent aux valeurs de ϵ'_r et ϵ''_r à partir des relations.

$$\epsilon'_r = \frac{C_p}{C_0} \quad (28)$$

$$\epsilon''_r = \epsilon'_r \cdot \tan \delta \quad (36)$$

RAPPEL.

Afin de ne pas surcharger le texte et les figures, les valeurs relatives de la permittivité complexe seront notées sans l'indice r .

CHAPITRE III

C A R A C T E R I S T I Q U E S

D E S M I N E R A U X E T U D I E S

Le mécanisme de la fixation de l'eau sur une argile étant principalement régi par la structure et la texture du minéral, nous avons choisi des espèces minéralogiques différentes et bien définies afin de préciser ces modes de liaison.

Ces minéraux sont :

- Une kaolinite
- Une montmorillonite des Pouilles Italiennes
- Une illite de MOLAY-LITTRY
- Une sépiolite de SALINELLES
- Une attapulgite de MORMOIRON.

- . la kaolinite a été fournie par les Etablissements GEOFFRAY-JACQUET à Lyon.
- . l'attapulgite et la sépiolite par la Banque des minéraux du Groupe Français des Argiles (références respectives : 22768 et 22766).
- . la montmorillonite provient de CINICOLA à Milan.
- . l'illite, de la Société CERATERA à Paris.

III . 1 - CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ((51)) ((52)) ((53))

A - KAOLINITE :

Elle se présente sous la forme de feuillets de $7 \text{ \AA}$ d'épaisseur formés par l'assemblage d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'alumine. Il faut noter la présence d'une couche hexagonale d'oxygène sur l'une des faces d'un feuillet, et d'une couche d'hydroxyle OH sur l'autre. (figure III 1).

B - MONTMORILLONITE :

Elle se présente sous la forme de feuillets de $10 \text{ \AA}$ d'épaisseur. Ces feuillets sont constitués par l'assemblage de 2 couches extrêmes tétraédriques de silice, et d'une couche intermédiaire octaédrique d'alumine dans laquelle l'ion Al^{3+} est partiellement remplacé par des éléments trivalents Fe^{3+} ou divalents Mg^{2+} ; dans ce dernier cas, le déficit de charge ainsi provoqué est compensé par la présence d'ions alcalino-terreux qui se situent dans les cavités hexagonales formées par les tétraèdres de silice sur les faces des feuillets. (figure III 2).

C - ILLITE :

Ses feuillets ont une structure identique à celle de la montmorillonite, certains atomes de silicium des couches tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium : il s'ensuit un déficit de charge qui est compensé par la présence de gros ions potassium qui viennent se loger dans les cavités hexagonales et assurent ainsi la liaison des feuillets. (figure III 3).

D - ATTAPULGITE ET SEPIOLITE :

Ces deux silicates appartiennent à la catégorie des minéraux à couches discontinues et à faciès fibreux. Ils sont constitués d'une série de rubans de talc associés de manière à assurer la continuité de la couche hexagonale. De ce fait les tétraèdres de silice sont inversés quand on passe d'un ruban à l'autre. Les rubans comportent 5 positions octaédriques dans le cas de l'attapulгите et 8 dans le cas de la sépiolite.

Dans les canaux laissés libres entre les rubans, de l'eau zéolitique peut se fixer. (figure III 4).

Les schémas structuraux ainsi que les formules théoriques de ces minéraux sont représentés figures : III 5 et III 6.

III . 2 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les clichés de la figure III 7 sont pris au microscope électronique PHILIPS EM - 100.

La poudre est dispersée aux ultrasons dans l'acétone et une goutte de la suspension est déposée sur un porte-objet recouvert d'une membrane carbone. Après séchage, l'échantillon est observé directement.

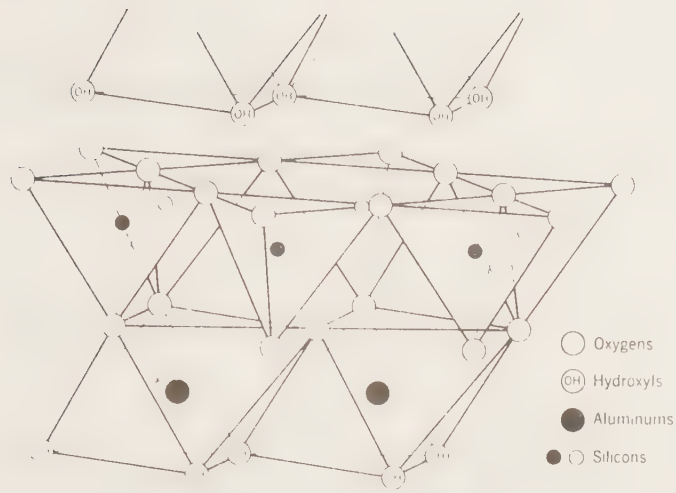


Figure III 1 - Structure de la kaolinite.

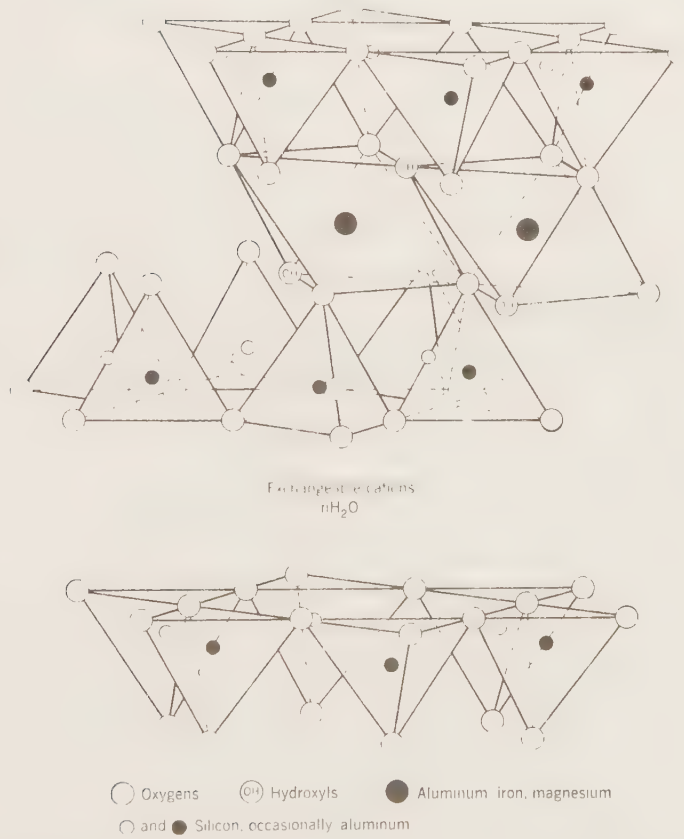


Figure III 2 - Structure de la montmorillonite.

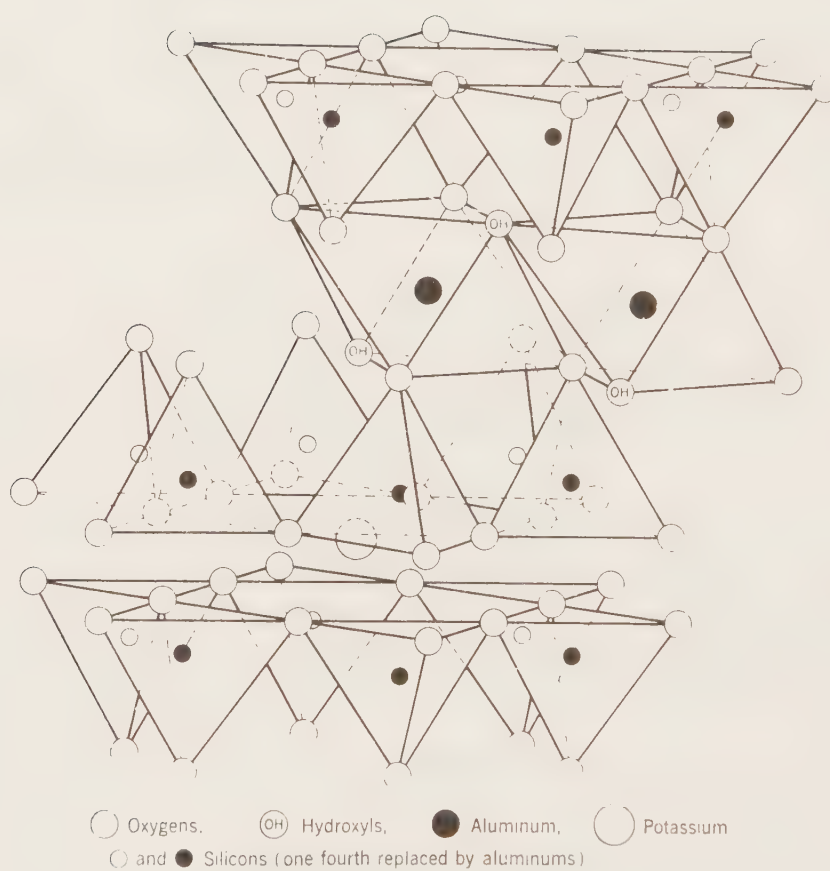


Figure III 3 - Structure de l'illite

Les schémas des figures III 1, III 2, III 3, sont tirés de l'ouvrage de GRIMM ((51)).

La kaolinite se présente sous la forme de plaquettes hexagonales très caractéristiques de dimensions variant entre 0,2 et 0,5 μ de côté ; la sépiolite et l'attapulgite sous forme de fibres allongées de 1 micron environ de longueur et de quelques centièmes de microns de largeur.

Les clichés de montmorillonite et d'illite sont moins caractéristiques : on ne distingue que des amas de cristallites à contours très flous.

III . 3 - COMPOSITION CHIMIQUE

Sur les tableaux 1 et 2 ont été indiquées pour chaque argile :

- Colonne A : la composition théorique du minéral hydraté
- Colonne B : la composition exacte du minéral étudié, indiquée par le fournisseur.
- Colonne C : la composition de la fraction déshydratée.

Pour la sépiolite et l'attapulgite, fournies par le Groupe Français des Argiles, l'analyse qui paraissait la plus représentative était celle du laboratoire E ; c'est elle qui a été choisie. ((54)).

III . 4 - CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES

Les fractions de sol étudiées, sont celles passant au tamis de 50 μ ; les échantillons ayant été au préalable simplement désagregés.

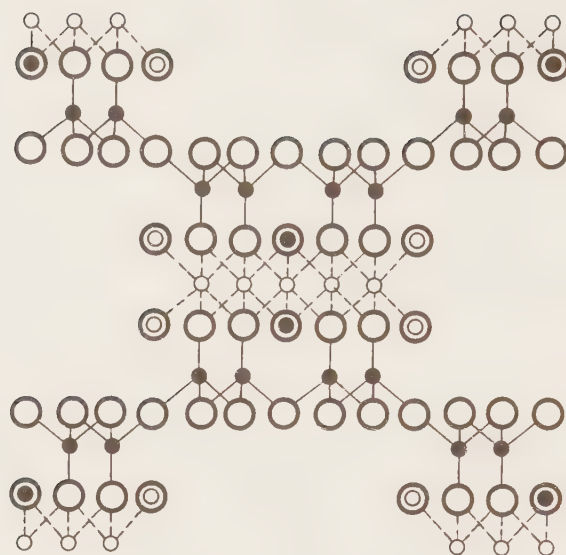
Une identification granulométrique a été opérée au compteur COULTER avec un diamètre d'ouverture de 100 μ ; l'électrolyte étant une solution de 5 % d'hexamétaphosphate de sodium, dans laquelle l'échantillon est dispersé aux ultra-sons pendant 3 minutes.

Les courbes granulométriques font l'objet de la figure III 8.

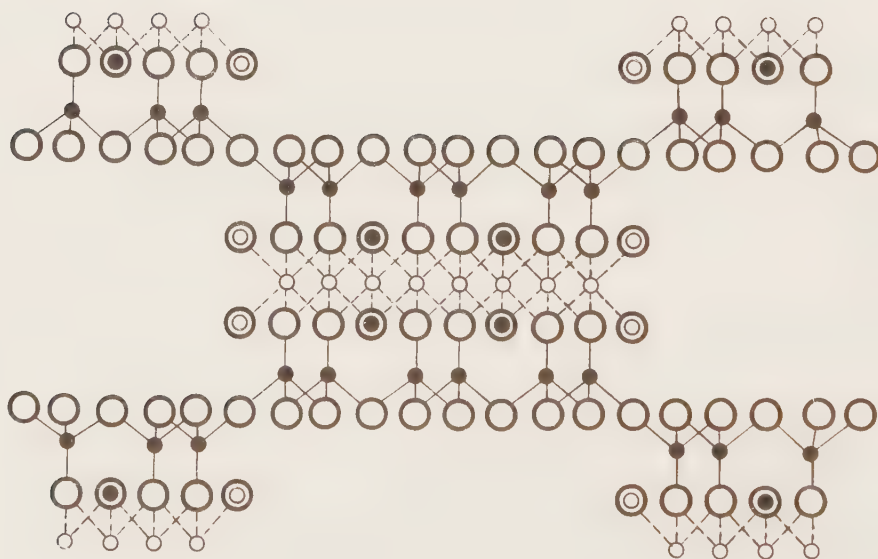
Au vu de ces courbes granulométriques, on pourrait penser que le pourcentage d'argile, c'est-à-dire des éléments inférieurs à 2 μ , est très faible ; en fait il n'en est rien.

Comme justification, nous avons sur la montmorillonite extrait par pipetage, au cours d'une sédimentation, des éléments inférieurs à 2 μ . Ceux-ci ont été séchés à l'étuve à 105°C, puis la croûte obtenue réduite en poudre au broyeur à boulet pendant 12 heures. Une nouvelle étude granulométrique n'a permis de mettre en évidence qu'une fraction d'environ 50 % d'éléments inférieurs à 2 μ . Ainsi, on peut penser qu'au séchage, des liaisons énergiques entre particules apparaissent, qui ne sont pas détruites par mise en suspension dans une solution déflouclante.

Aussi, les courbes granulométriques ne présentent un intérêt que comparativement les unes aux autres, et à condition que les échantillons soient préparés de manière identique.



Attapulgite

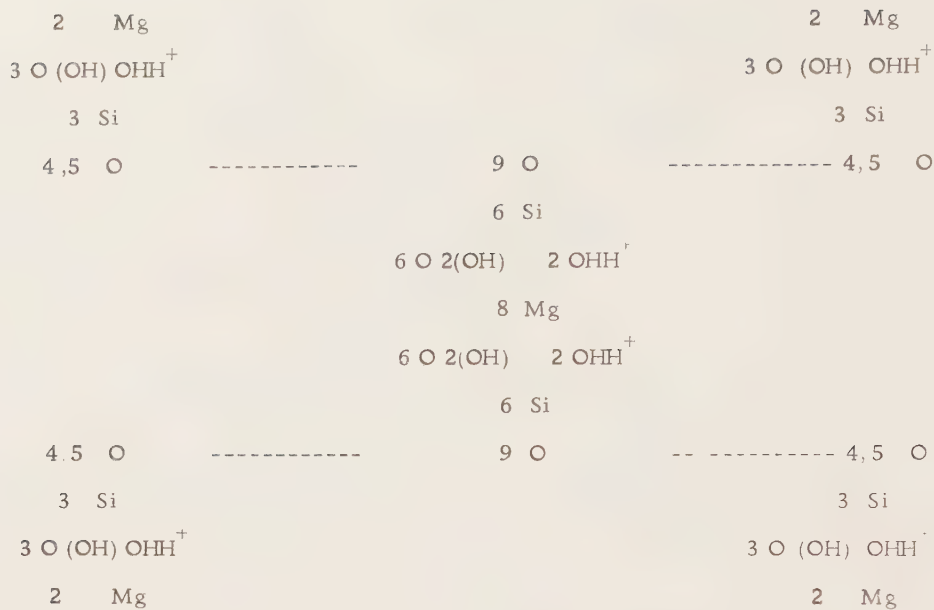


Sépiolite



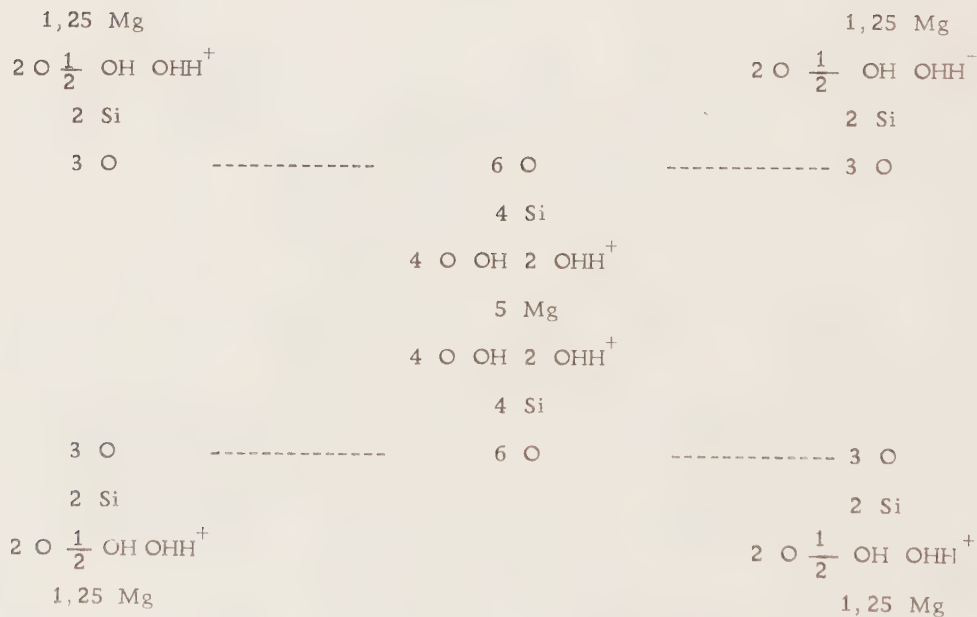
6 O	6 O	x K
4 Si	4 Si	6 O
4 O , 2 OH	4 O , 2 OH	(4 - x) Si , x Al
4 Al	(4 - x) Al , x Mg	4 O , 2 OH
6 OH	4 O , 2 OH	4 Al
	4 Si	4 O , 2 OH
	6 O	(4 - x) Si , x Al
	x C.E.	6 O
		x K
$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Si}_4\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x^{2+}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$
	$\text{C.E.}_x , n\text{H}_2\text{O}$	avec $x \neq 0,5$
Kaolinite	Montmorillonite	Illite

Figure III 5 - Schémas structuraux



Formule générale : $\text{Si}_{12} \text{Mg}_8 \text{O}_{30} (\text{OH})_4 (\text{OHH}^+)_4, 8 \text{H}_2\text{O}$

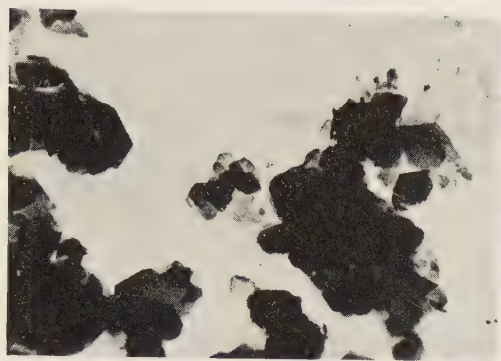
SEPIOLITE



Formule générale : $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OHH}^+)_4, 4 \text{H}_2\text{O}$

ATTAPULGITE

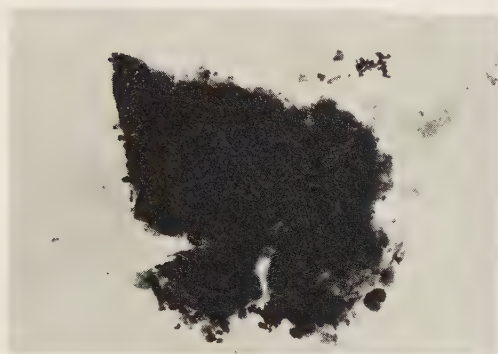
Figure III 6 - Schémas structuraux.



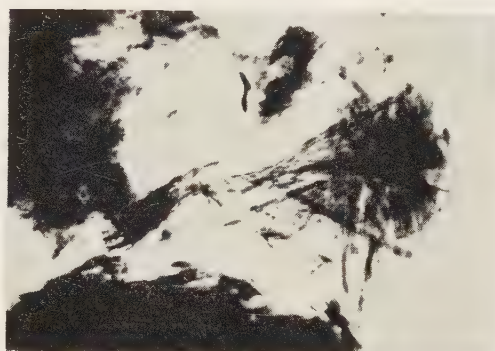
1μ KAOLINITE



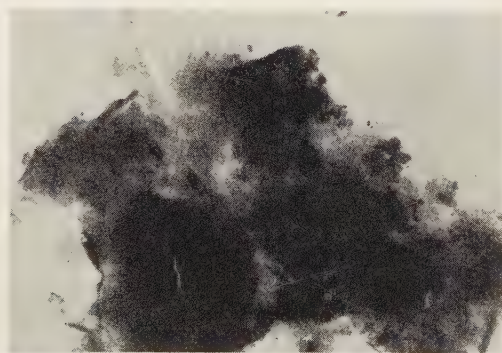
1μ SEPIOLITE



1μ ILLITE



1μ ATTAPULGITE



1μ MONTMORILLONITE

Figure III 7 - Microphotographies des minéraux étudiés.

	K A O L I N I T E			MONTMORILLONITE*			I L L I T E		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Si O ₂	46,5	47,35	54,94		54,00	66,43	55,5	63,75	67,65
Al ₂ O ₃	39,5	36,99	42,91		13,10	16,12	33,6	18,87	20,02
Fe ₂ O ₃		0,85	0,99		2,40	2,95		6,78	7,19
Fe O					0,20	0,25			
Mn O									
Mg O		0,22	0,26		2,25	2,77		0,74	0,79
Ca O		0,19	0,22		8,15	10,03		0,43	0,46
Na ₂ O					0,30	0,37		0,23	0,24
K ₂ O		0,43	0,50		0,56	0,69	6,2	2,29	2,43
Ti O ₂		0,15	0,18		0,32	0,39		1,15	1,22
P ₂ O ₅									
Li ₂ O									
Perte (CO ₂ au) feu (H ₂ O	14	13,13			(18,40) 12,10 (		4,7	(5,95) (	
TOTAL -----	100	99,31	100		99,68	100	100	100,19	100

- Tableau 1 -

COMPOSITIONS CHIMIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES

* Analyse effectuée au B R G M - Nous remercions Monsieur LIENHARDT pour sa collaboration.

	SEPIOLITE			ATTAPULGITE		
	A *	B	C	A *	B	C
Si O ₂	62,5	60,20	67,43	62,3	54,59	63,08
Al ₂ O ₃		2,53	2,84		11,30	13,07
Fe ₂ O ₃		0,51	0,57		4,60	5,31
Fe O						
Mn O						
Mg O	28	24,95	27,94	26,1	4,80	5,55
Ca O		0,58	0,65		9,40	10,86
Na ₂ O		0,06	0,07		0,10	0,11
K ₂ O		0,15	0,17		0,85	0,98
Ti O ₂		0,30	0,33		0,90	1,04
P ₂ O ₅						
Li ₂ O						
Perte (CO ₂ au) feu (H ₂ O	9,5	(10,62) (		11,6	(15,64) (	
TOTAL -----	100	99,90	100	100	102,18	100

- Tableau 2 -

COMPOSITIONS CHIMIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES

* Compositions calculées sans tenir compte de l'eau zéolitique.

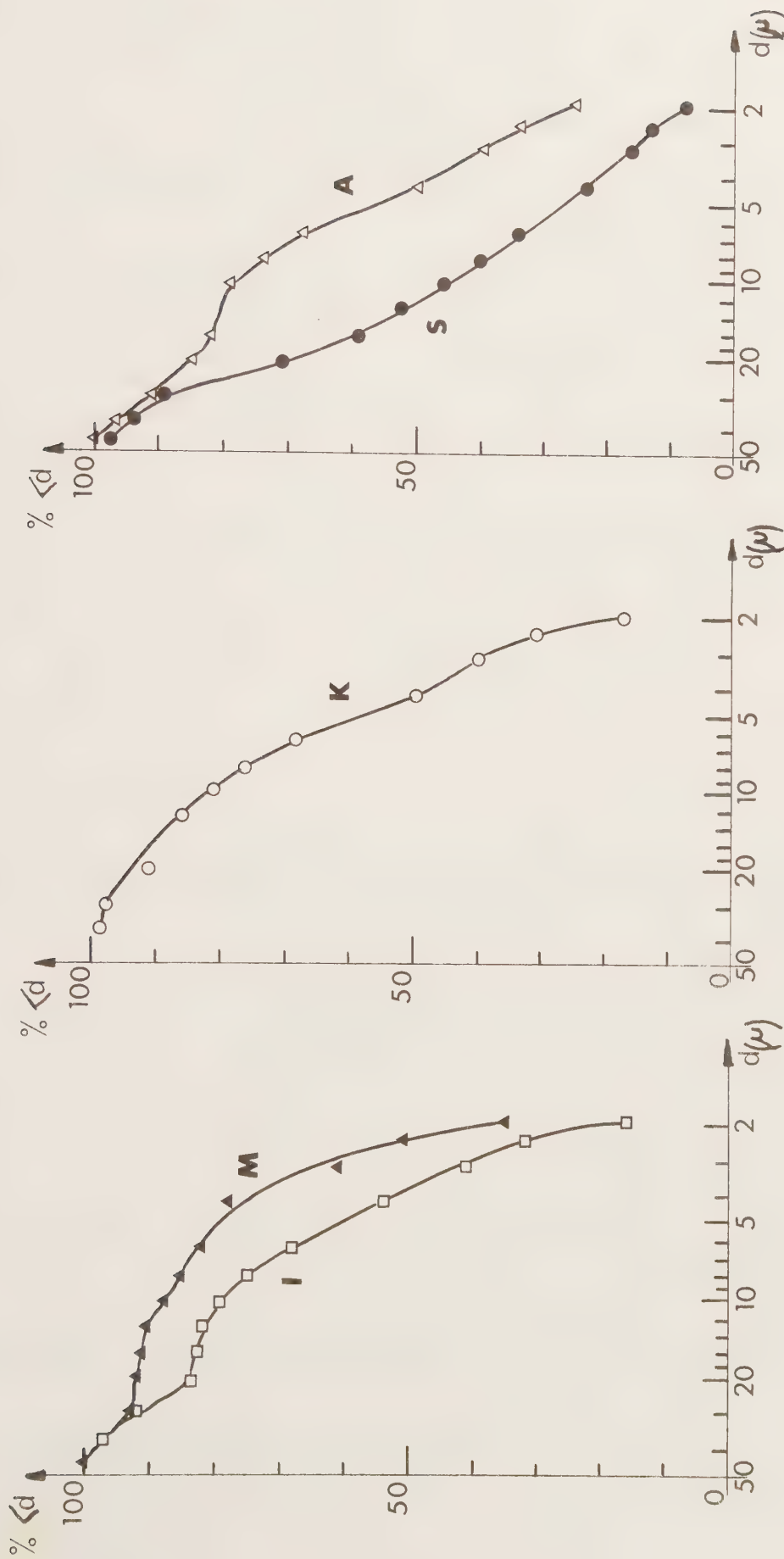


Figure III 8 - Analyses granulométriques des minéraux étudiés.

I : Illite S : Sépiolite
 M : Montmorillonite K : Kaolinite A : Attapulgite

III . 5 - IDENTIFICATION DES MINERAUX PAR METHODES D'ANALYSE THERMIQUE.

A - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les échantillons sont identifiés à l'aide d'un appareillage d'A.T.D. mis au point au laboratoire et déjà décrit ((55)). Les essais portent sur 1 gramme d'argile, le traitement thermique est programmé à la vitesse de 300°/h.

Les résultats sont représentés figure III 9 ; l'échelle indiquée est valable pour tous les échantillons, sauf la kaolinite pour laquelle le segment représente 0,25 mV.

B - ANALYSE DILATOMETRIQUE

L'appareil utilisé est un dilatomètre CHEVENARD - modèle 50 - construit par ADAMEL. Le four de traitement est programmé à la vitesse de 300°/h : il permet de monter jusqu'à la température de 1000°C.

Les essais sont effectués sur des barreaux prismatiques de 65 x 5 x 5 mm obtenus par compression des poudres sous 800 bar.

Les courbes, au cours du refroidissement non programmé, sont également enregistrées.

Les résultats sont représentés figure III 10.

III . 6 - CONCLUSION

L'étude portant sur des minéraux naturels, il semble évident que leur degré de pureté sera très variable. Les conclusions que l'on peut tirer des différentes analyses et identifications sont les suivantes :

- 1 - Absence d'impureté dans la sépiolite.
- 2 - Assez grande pureté de la kaolinite. L'analyse dilatométrique met en évidence 2 % de quartz ((55)). L'analyse chimique décèle environ 1 % de Fe_2O_3 .
- 3 - Teneurs en impuretés plus importantes pour les autres argiles :

. Montmorillonite : présence de calcite mise en évidence par analyse chimique et A.T.D. (pic endothermique à 850°C) et de Fe_2O_3 .

. Attapulgite : présence de calcite (détectée par A.T.D. et analyse chimique) et en se référant aux résultats de l'analyse aux R.X. fournis par le G.F.A. ((54)) de montmorillonite, d'hématite et de feldspaths.

. Illite : présence importante de quartz mise en évidence par dilatométrie (16 % selon MURAT et DIDIER ((55)) sur la fraction inférieure à 50µ étudiée ici, l'argile naturelle avant tamisage en contenant de l'ordre de 30 %).

Présence importante de fer (7 %) probablement sous forme d'hématite (coloration très rouge de cette argile).

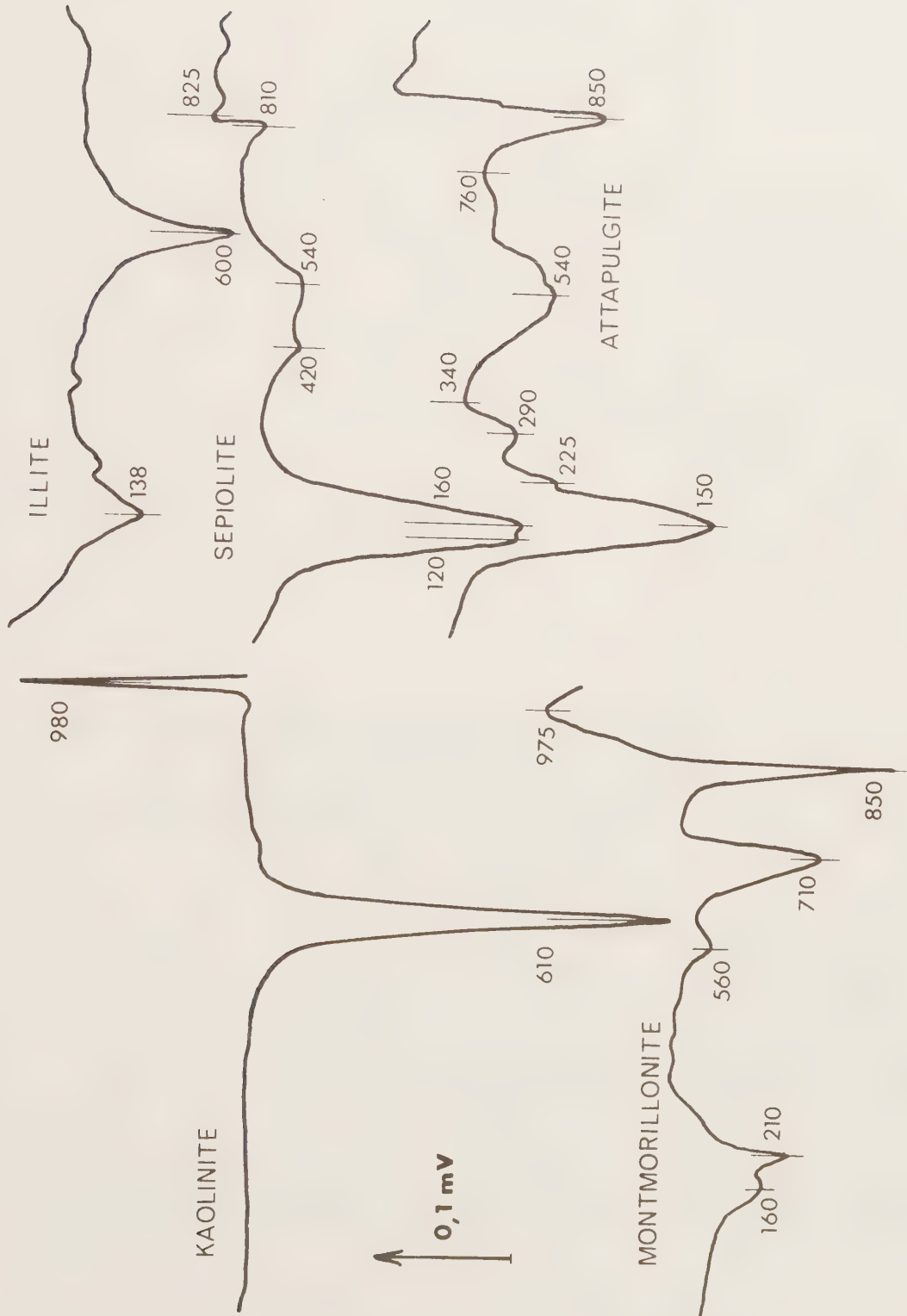


Figure III 9 - Courbes d'analyse thermique différentielle.

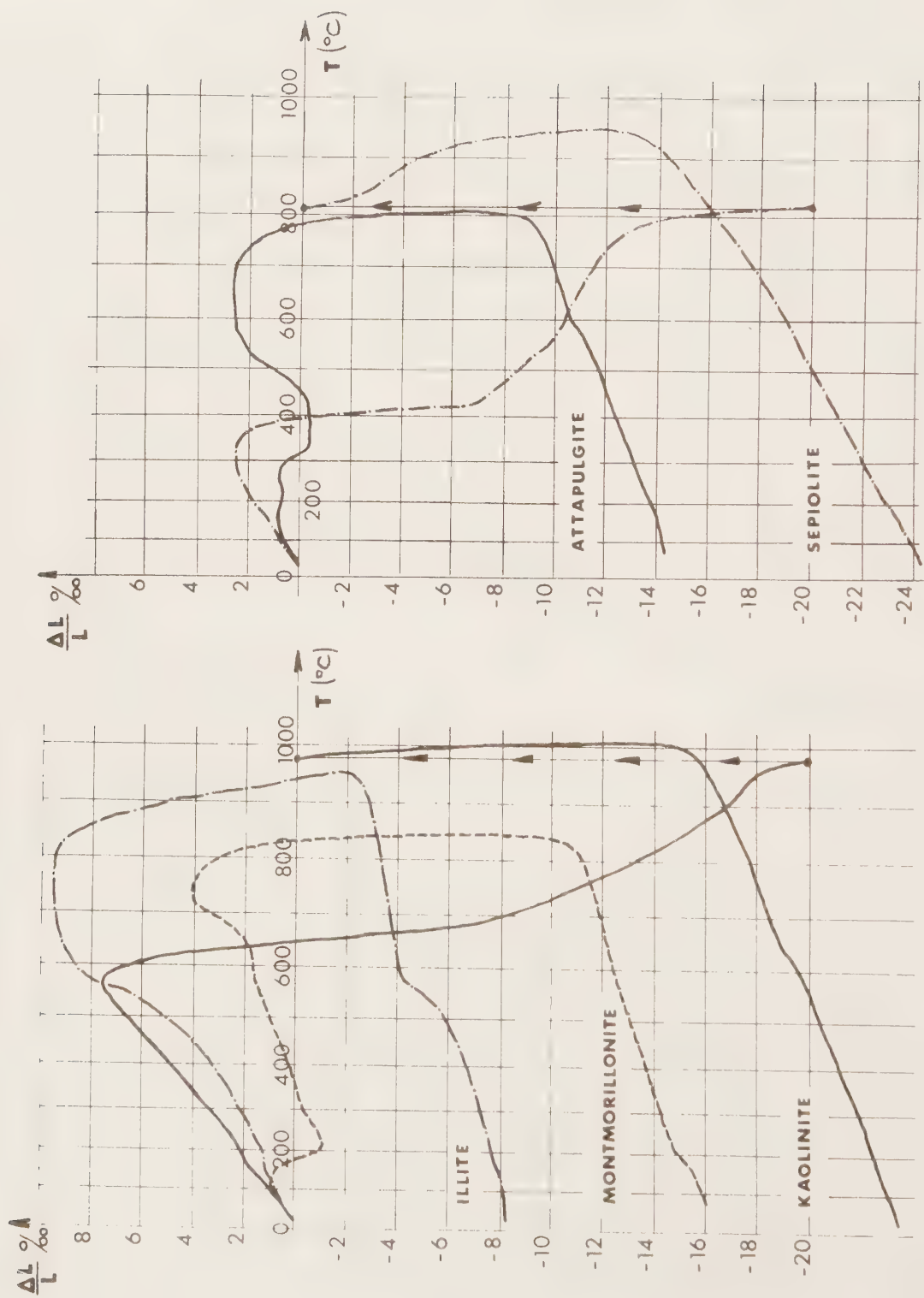


Figure III 10 - Analyses dilatométriques des minéraux étudiés.

CHAPITRE IV

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

E T I N T E R P R E T A T I O N S

Dans ce chapitre, nous allons étudier séparément chaque type d'argile en exposant les résultats expérimentaux obtenus et l'interprétation que nous en proposons.

Compte tenu que les grandeurs électriques sont à elles-seules difficilement interprétables du fait du nombre important des paramètres qui peuvent avoir une influence sur elles, il nous a paru judicieux d'adopter le plan suivant pour l'étude de chaque argile :

- Analyse des données gravimétriques puis des données calorimétriques.
- Proposition d'une hypothèse traduisant le phénomène observé.
- Analyse des données électriques.
- Confirmation ou contradiction de l'hypothèse formulée plus haut.

Ainsi, il nous sera possible de présenter une explication au phénomène d'adsorption d'eau sur une argile, fondée sur l'analyse des résultats obtenus par les trois techniques expérimentales utilisées.

Nous étudierons donc successivement la kaolinite et l'illite dont les structures sont comparables, puis la montmorillonite qui présente, au cours de l'hydratation, un gonflement donc un accroissement de la surface accessible à l'eau ; enfin la sépiolite et l'attapulgite dont la structure est fibreuse.

Nous pourrions préjuger de la valeur de nos résultats puisque la kaolinite et la sépiolite sont des produits dont la composition réelle est très proche de la composition théorique, pour lesquels nous proposerons une explication plausible de nos mesures - L'illite et l'attapulgite qui contiennent une fraction importante de minéraux étrangers seront analysées en se référant respectivement aux explications

proposées pour la kaolinite et la sépiolite - Enfin, pour l'étude de la montmorillonite, nous tiendrons compte de la prédominance, comme cation échangeable, de l'ion calcium.

1ère PARTIE

K A O L I N I T E

1 - Caractéristiques des échantillons.

Densité sèche : $\gamma_d = 1,63$.
Epaisseur de la pastille soumise aux mesures électriques
 $e = 2,56 \text{ mm}$
Capacité à vide du condensateur $C_o = 0,41 \text{ pF}$.

2 - Données gravimétriques

Les isothermes d'adsorption d'eau à 25° C $w \% = f(P/p_o)$ font l'objet de la figure (IV K 1).

L'identité des courbes n'est pas parfaite : l'isotherme gravimétrique du montage calorimétrique étant légèrement en-dessous de celle du montage électrique (conf. remarque Chap. II).

L'application de la théorie d'adsorption multicouches B.E.T. aux valeurs expérimentales se traduit par une représentation linéaire

$$\frac{1}{w(P_o - P)}$$
 en fonction de P/p_o pour l'intervalle $0,06 < P/p_o < 0,30$
(figure IV K 2).

Il est donc possible de proposer des valeurs pour les grandeurs suivantes :

	U n i t é s	V a l e u r s
Masse de la monocouche $w_m \%$	g/100 g	0,38
Surface spécifique S	m ² /g	13,26
Constante C		17,7
Energie E_1	kcal/mole	12,22

La surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à basse température conduisait à la valeur :

$S = 11,4 \text{ m}^2/\text{g}$

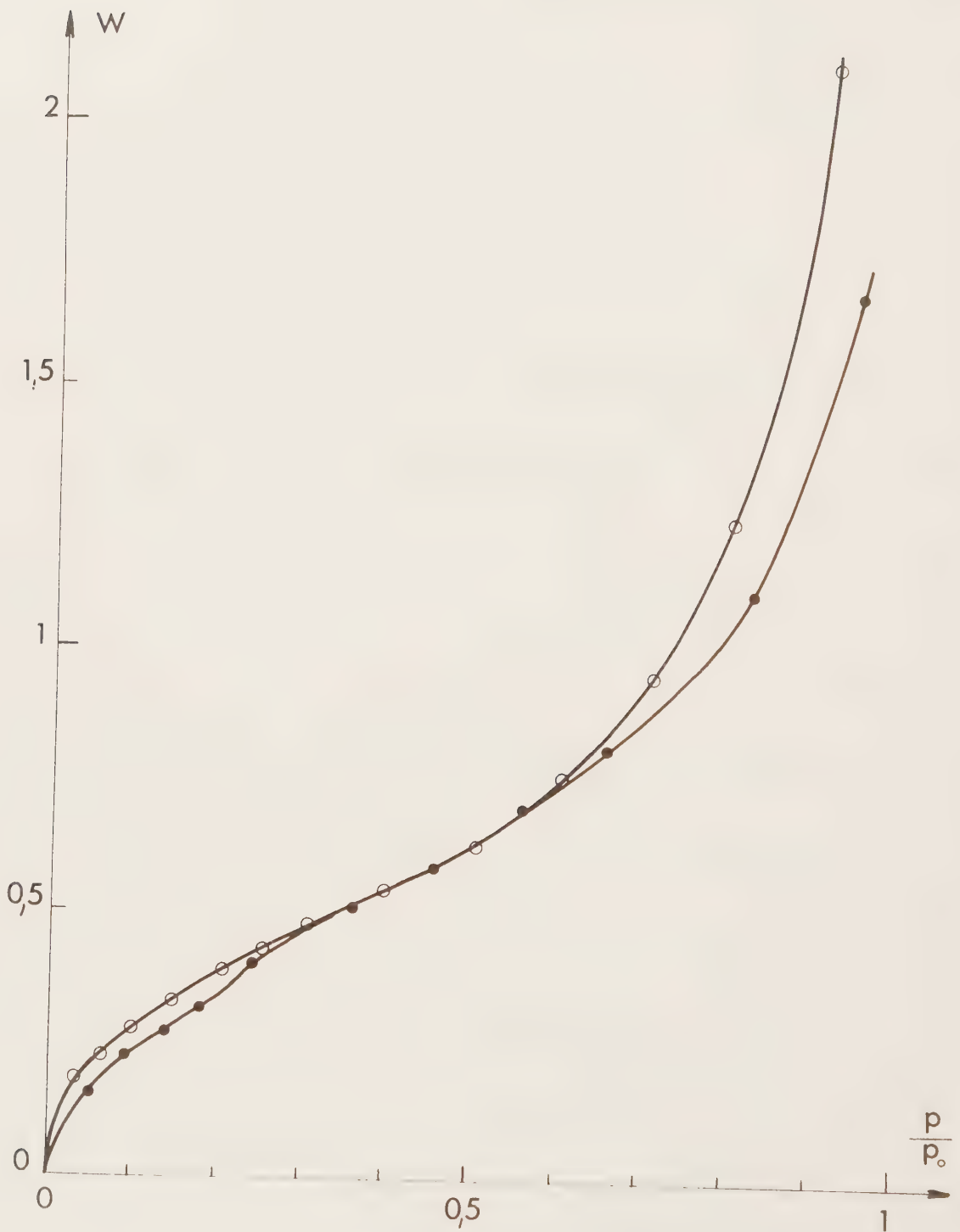


Figure IV K 1 - Isothermes d'adsorption d'eau sur kaolinite à 25°C.
 Cercles blancs : couplage "électrique"
 Cercles noirs : couplage "calorimétrique"

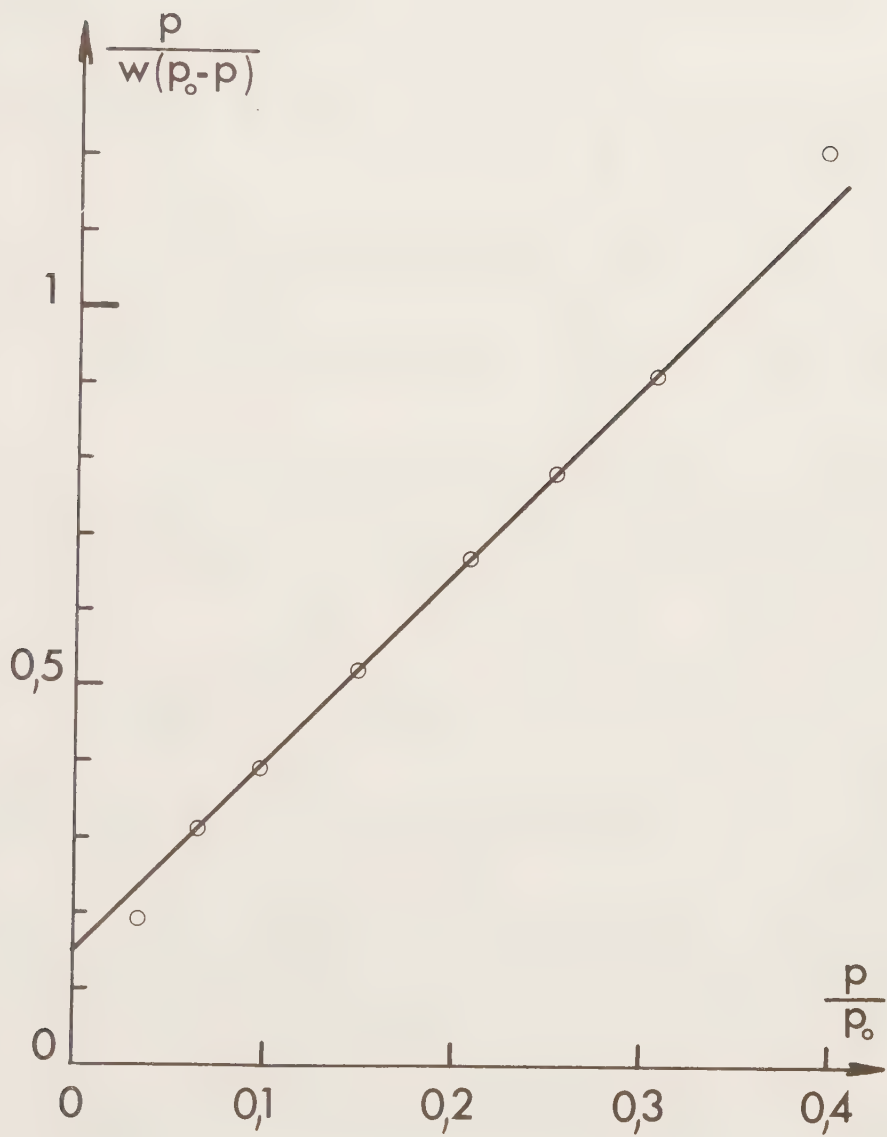


Figure IV K 2 - Transformée B.E.T. pour l'adsorption d'eau sur la kaolinite.

3 - Données calorimétriques.

Les variations de la chaleur d'adsorption $\frac{\Delta Q}{\Delta n_s}$ en kcal/mole en fonction de

la teneur en eau w % sont représentées figure IV K 3.

On note que la courbe représentative décroît d'une valeur supérieure à 23 kcal/mole au début de l'hydratation, à une valeur de 15 kcal/mole pour une teneur en eau $w = 0,40$ %.

Ces variations traduisent l'hétérogénéité de la surface de la kaolinite : l'adsorption débute sur les sites les plus énergétiques c'est à dire sur les plans hydroxyle des feuillets, puis sur des sites de moindre énergie correspondant aux plans oxygène jusqu'à la presque complétion de la couche unimoléculaire.

Ensuite, la chaleur d'adsorption augmente de nouveau pour présenter un maximum de 22 kcal/mole à $w = 0,65$ % avant de décroître de nouveau jusqu'à la condensation.

Ces variations dénotent l'existence d'interactions latérales importantes puis l'empilement successif de plusieurs couches d'eau sur les faces externes des feuillets.

Interprétation :

Les manifestations énergétiques décrites sont fort loin des hypothèses de la théorie B.E.T.. Toutefois, bien des auteurs ont montré que l'apparente validité de l'équation B.E.T. dans ces conditions, résulte du domaine restreint d'application en pression relative ((56)) et de la compensation possible entre les erreurs introduites en négligeant les interactions latérales, et en supposant :

$$E_2 = E_3 = \dots \dots \dots = E_L$$

Par contre, ces manifestations énergétiques sont parfaitement interprétées par le raisonnement suivant :

1 - jusqu'à la monocouche ($w = 0,40$ %) l'adsorption se produisant sur une surface hétérogène et de façon localisée, doit avoir une forme de FREUNDLICH.

2 - entre $w = 0,40$ % et $w = 0,65$ % il y a selon HALSEY ((12)) interactions coopératives sur la surface encore libre et sur les molécules déjà adsorbées. Le nombre de molécules adsorbées simultanément sur des sites proches, de même énergie est alors suffisant pour permettre les interactions latérales. Cette augmentation du nombre de sites disponibles rend compte selon T. MARTIN ((57)) des variations discrètes de l'entropie différentielle d'adsorption.

3 - Poursuivant le raisonnement de HALSEY, l'adsorption coopérative multicouche doit apparaître à partir de $w = 0,65$ % sous l'influence du champ des forces de VAN DER WAALS, et répondre à l'équation ((21)).

On constate en effet sur la figure (IV K 4) où l'on a représenté $\log w$ en fonction de $\log P/p_o$ que l'isotherme est une droite de pente 0,48 jusqu'à une valeur de $P/p_o = 0,5$, correspondant à la valeur $w = 0,60$ %, et couvrant les parties croissante puis décroissante de la courbe calorimétrique.

Le test de GRAHAM, mis sous la forme :

$$\frac{w}{w_m - w} = K_1 \cdot P/p_o$$

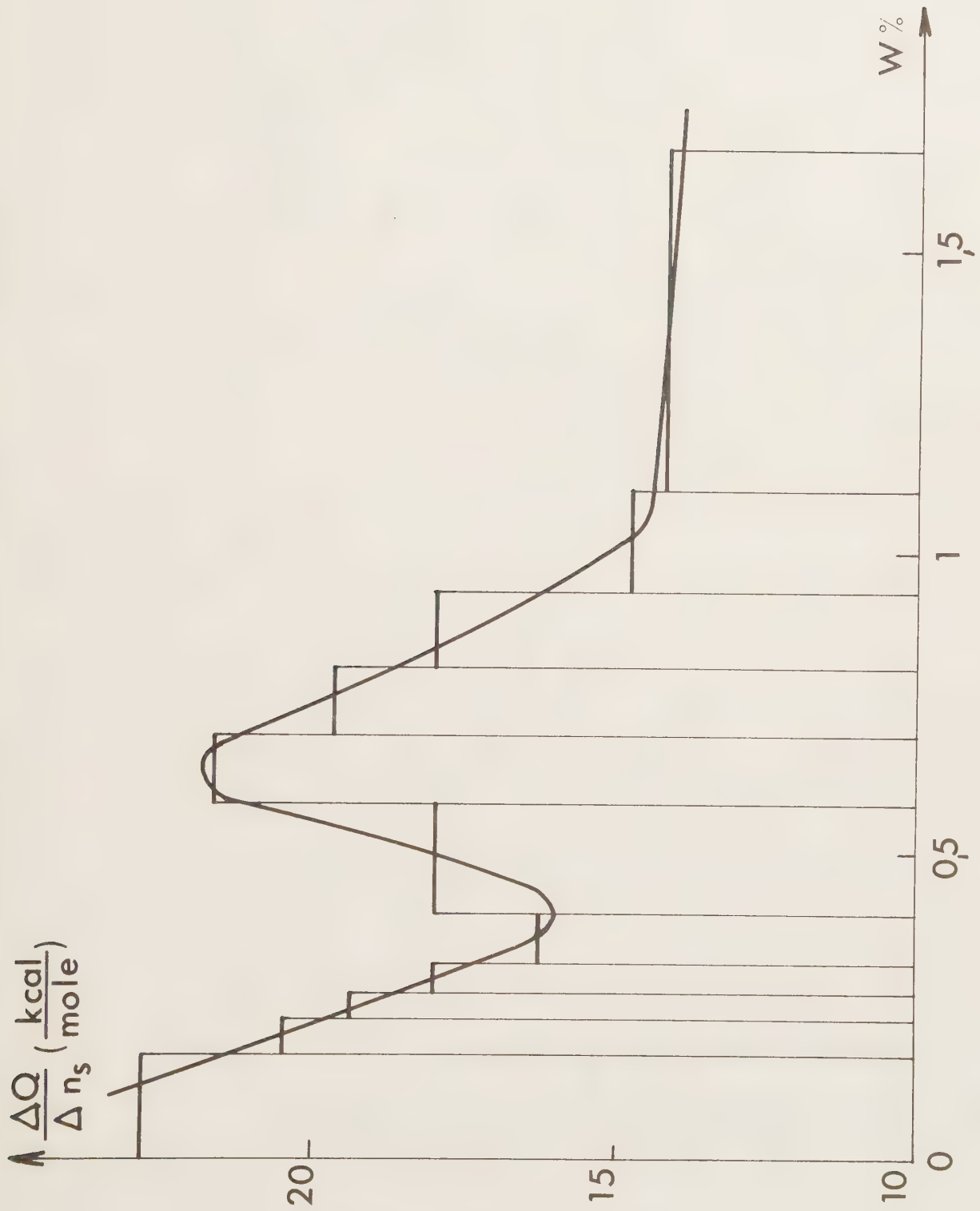


Figure IV K 3 - Chaleurs d'adsorption d'eau sur kaolinite à 25° C.

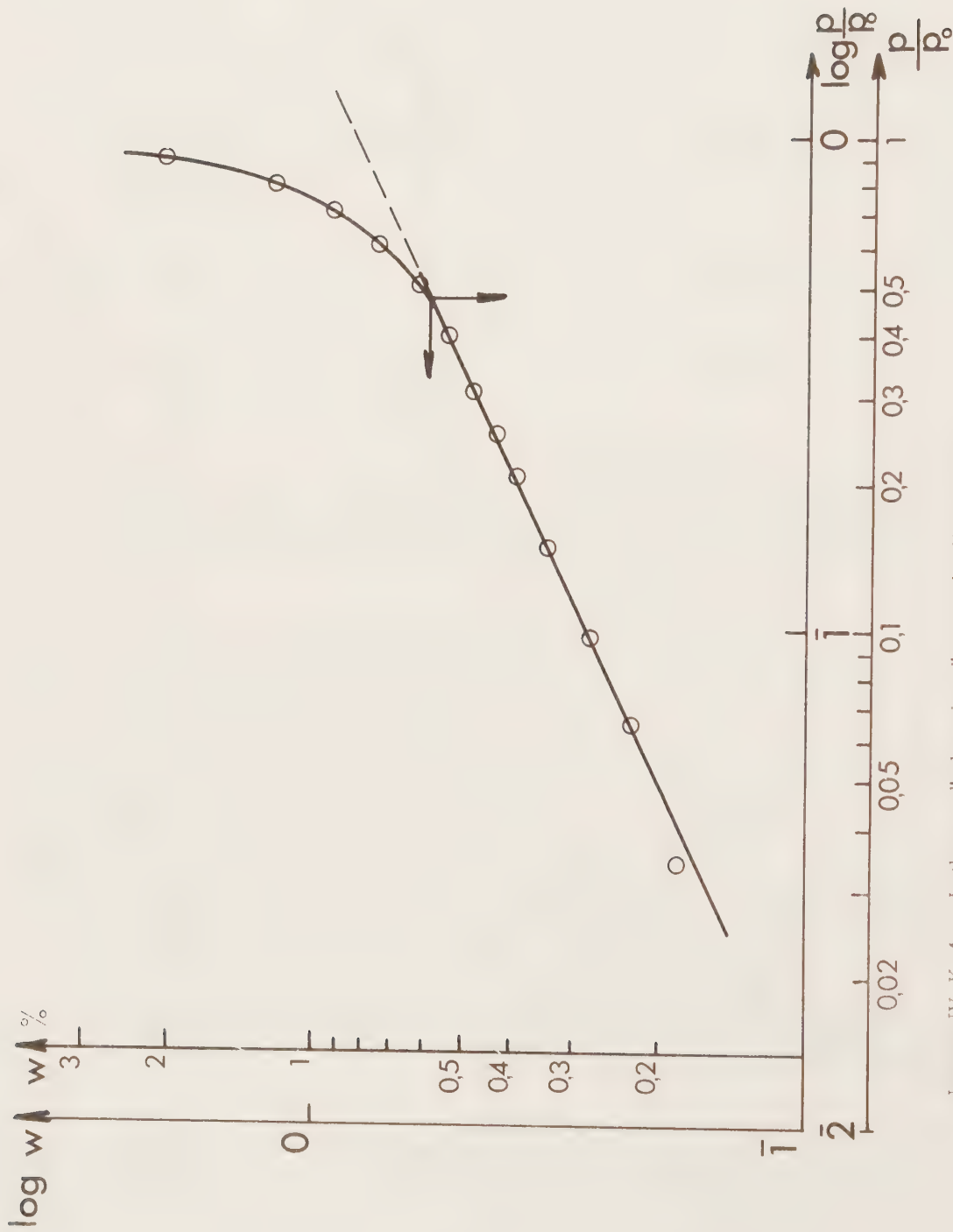


Figure IV K 4 - Isotherme d'adsorption d'eau sur kaolinite à 25°C

Représentation de Freundlich. ($\log w$ en fonction de $\log p/p_0$)

a donné les valeurs résumées dans le tableau suivant :

P/P_0	$w \%$	K_1	
0,034	0,184	27,9	Pour la valeur $w_m = 0,378$
0,065	0,225	22,6	
0,097	0,273	26,8	
0,148	0,330	46,5	

La variation de K_1 (présence d'un minimum) confirme l'hypothèse d'adsorption sur surface hétérogène avec interactions latérales.

On a également tracé l'isotherme sous la forme de HALSEY en portant

$\log \log P_0/P$ en fonction de $\log w$ (figure IV K 5).

La représentation est linéaire à partir de $w = 0,50 \%$, traduisant bien l'adsorption multicouche coopérative au-delà de cette valeur.

La valeur de la constante $r = 1,85$ est typique des attractions de VAN DER WAALS.

Ces résultats amènent deux commentaires :

1 - il y a un recouvrement des interprétations entre $w = 0,50$ et $w = 0,60 \%$; on peut donc penser que l'adsorption multicouche débute alors que la monocouche n'est pas complète.

2 - la valeur de la constante de HALSEY $r = 1,85$, conduit à penser que la chaleur d'adsorption devrait tendre vers la chaleur de liquéfaction de l'eau (10,5 kcal/mole). Or, la valeur mesurée est de 14 kcal/mole - l'explication de ce point reste à donner.

En conclusion, et au seul vu des résultats gravimétriques et calorimétriques, le phénomène d'adsorption de l'eau sur la kaolinite peut s'expliquer successivement par :

- 1 - l'adsorption sans interactions latérales sur les sites les plus énergétiques.
- 2 - l'adsorption coopérative vers la fin de la monocouche.
- 3 - l'adsorption multicouche coopérative sous l'influence du champ de VAN DER WAALS.

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir si un tel mécanisme de la fixation de l'eau rend compte des propriétés électriques observées.

4 - Données électriques.

A. Courant continu :

Les variations de σ en fonction de w font l'objet de la figure IV K 6.

On observe une variation linéaire jusqu'à la valeur $w = 0,60$ % environ, selon une loi

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp (A \cdot w)$$

avec
$$\sigma_0 = 3 \cdot 10^{-15} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

et
$$A = 32$$

Au-delà de $w = 0,60$, σ tend vers la valeur $10^{-4} (\Omega \cdot m)^{-1}$ soit sensiblement la conductivité de l'eau pure.

B. Courant alternatif :

a - isothermes $\epsilon' = f(w)$

Les isothermes électriques $\epsilon' = f(w)$ sont représentées figure (IV K 7). On peut pratiquement décomposer leur forme en trois portions linéaires. On constate que la quantité adsorbée critique w_c au niveau du premier changement de pente se situe légèrement au-dessous de la quantité w_m correspondant à l'établissement de la couche unimoléculaire calculée par l'application de la théorie B.E.T.. Ceci montre, comme le signalent de nombreux auteurs ((58)) ((59)) que w_c dépend plutôt du nombre de sites actifs que de la surface de l'adsorbant.

La portion comprise entre w_c et w_m traduit le début d'adsorption coopérative cité plus haut.

La portion avant w_c est donc attribuable à l'adsorption sur les sites les plus énergétiques c'est-à-dire les surfaces hydroxyle, phénomène qui ne modifie pas sensiblement la constante diélectrique du complexe argile-eau.

ϵ' croît linéairement puis présente un nouveau changement de pente au moment où les isothermes gravimétriques obéissent à la loi de HALSEY ($w = 0,50$ %).

L'adsorption multicouche se traduit ensuite par une augmentation très importante de la constante diélectrique.

C'est le troisième stade observé par certains auteurs qui ont étudié l'adsorption de vapeur d'eau sur des adsorbants poreux (silice, alumine) ((18)) ((19)) ((60)).

b - isothermes $\log \epsilon'' = f(w)$ (figure IV K 8)

Ces isothermes présentent deux portions linéaires très nettement marquées, le changement de pente se situant dans le domaine de l'adsorption multicouche. ($w = 0,65$ %). Ces variations permettent de dire au sens de FRIPIAT ((42)) que l'absorption d'énergie électrique en présence du champ est provoquée par la présence de porteurs libres, très certainement les protons qui apparaissent par mécanisme orientationnel ou translationnel.

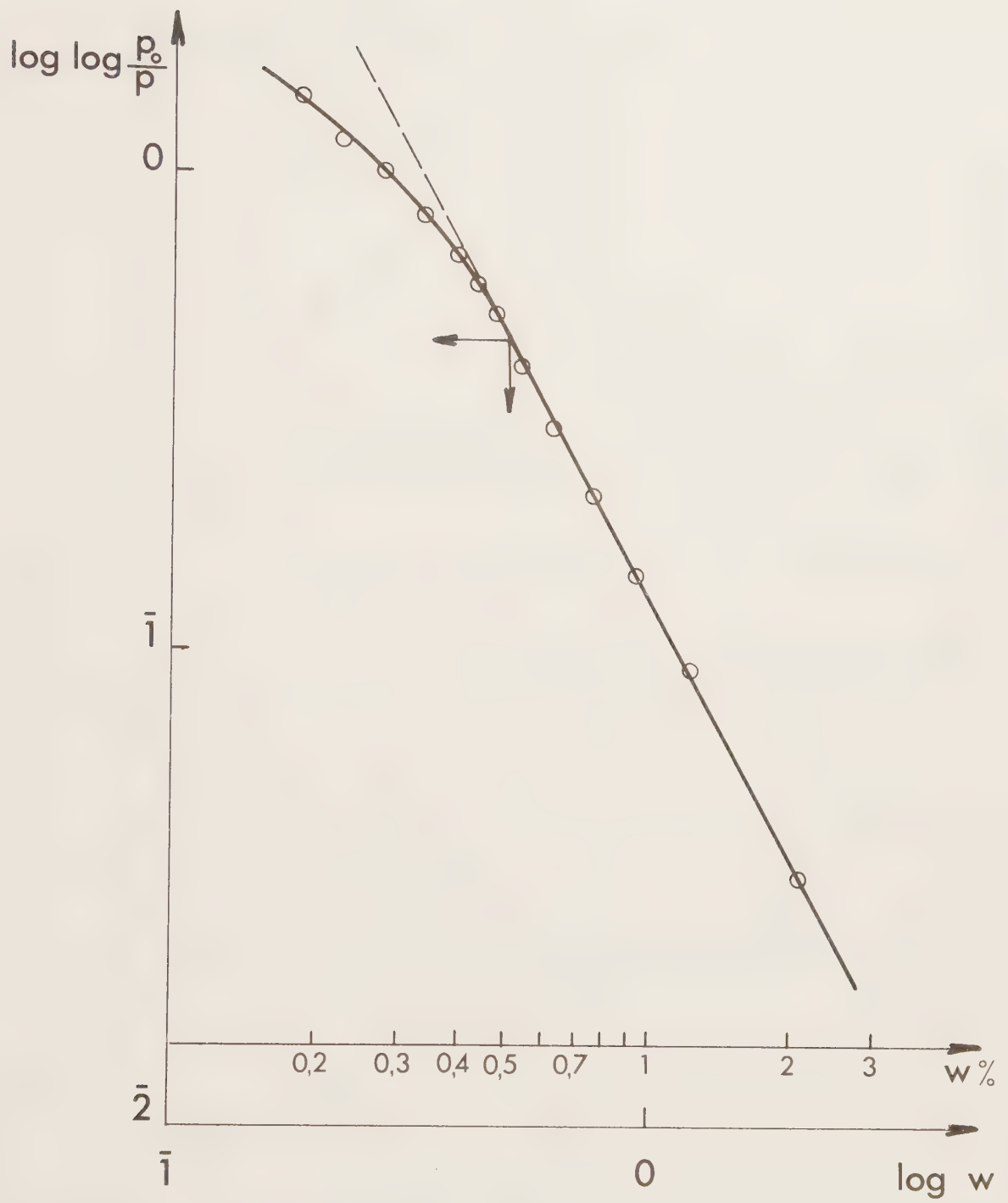


Figure IV K 5 - Isotherme d'adsorption d'eau sur kaolinite à 25° C.

Représentation de HALSEY. ($\log \log p_0/p$ en fonction de $\log w$)

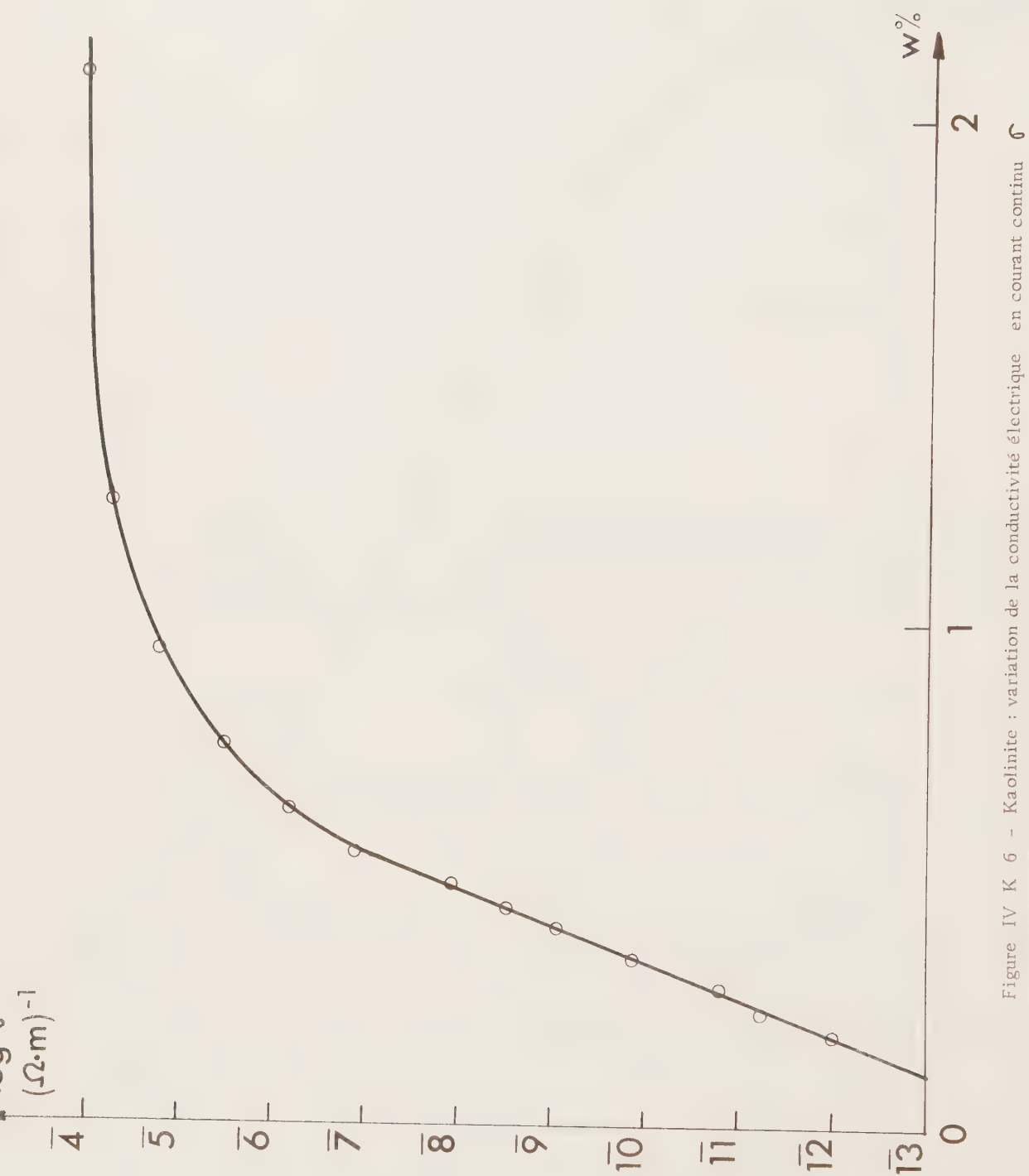


Figure IV K 6 - Kaolinite : variation de la conductivité électrique en courant continu en fonction de la teneur en eau w .

Le tracé de la courbe $w = f(\sqrt{p})$ (figure IV K 9) où p est la pression de vapeur à l'équilibre met en évidence une variation linéaire jusqu'à $w = 0,65\%$ traduisant selon FRIPIAT (42) la dissociation de l'eau donc l'apparition d'une conductivité protonique.

$$c - \text{isothermes } \log \epsilon' = f(w)$$

Elles sont représentées figure (IV K 8) et ne seront utilisées que pour l'interprétation de la mobilité de l'eau adsorbée.

$$d - \text{courbes } \log \epsilon'' = f(\log f).$$

Elles font l'objet de la figure IV K 10.

L'étude de ces courbes peut se faire de deux façons différentes :

Si l'on s'intéresse successivement à chacune des courbes à teneur en eau constante, on s'aperçoit que pour les deux premières à $w = 0,184\%$ et $w = 0,225\%$, ϵ'' présente un très léger maximum, alors que pour des valeurs supérieures de w , la pente est d'autant plus importante que la fréquence est faible.

D'autre part, si l'on considère les courbes les unes par rapport aux autres, on constate que leur pente va en augmentant avec la teneur en eau.

On peut donc en conclure que les pertes par conductivité vont en augmentant avec la teneur en eau mais qu'il n'est pas exclu qu'un domaine de relaxation apparaisse dans un domaine de fréquences supérieur à celui étudié, à des fréquences qui croissent elles aussi avec la teneur en eau.

$$e - \text{courbes } \epsilon'' = f(\epsilon').$$

Elles ne sont pas représentées ici mais leurs allures sont toutes semblables ; aux faibles fréquences leur représentation est linéaire et une courbure à concavité tournée vers les fortes valeurs de ϵ'' apparaît aux fréquences plus élevées.

On peut donc supposer que la conduction est de type ionique et comme il n'apparaît pas de représentation circulaire on peut conclure à l'absence d'absorption de relaxation dans le domaine de fréquences étudié.

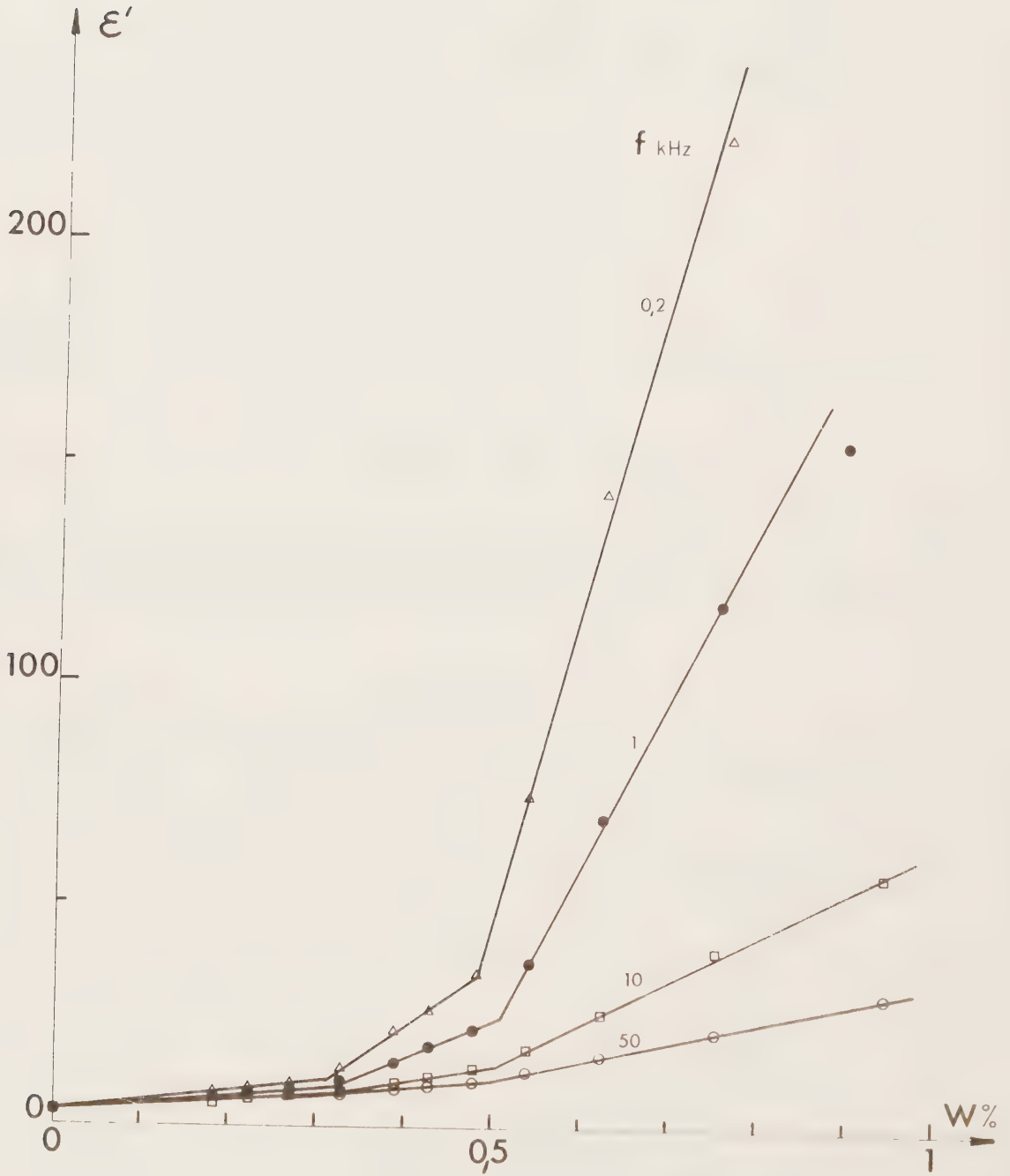


Figure IV K 7 - Kaolinite : variation de ϵ' (partie réelle de la permittivité complexe) en fonction de la teneur en eau w pour 4 fréquences du courant.

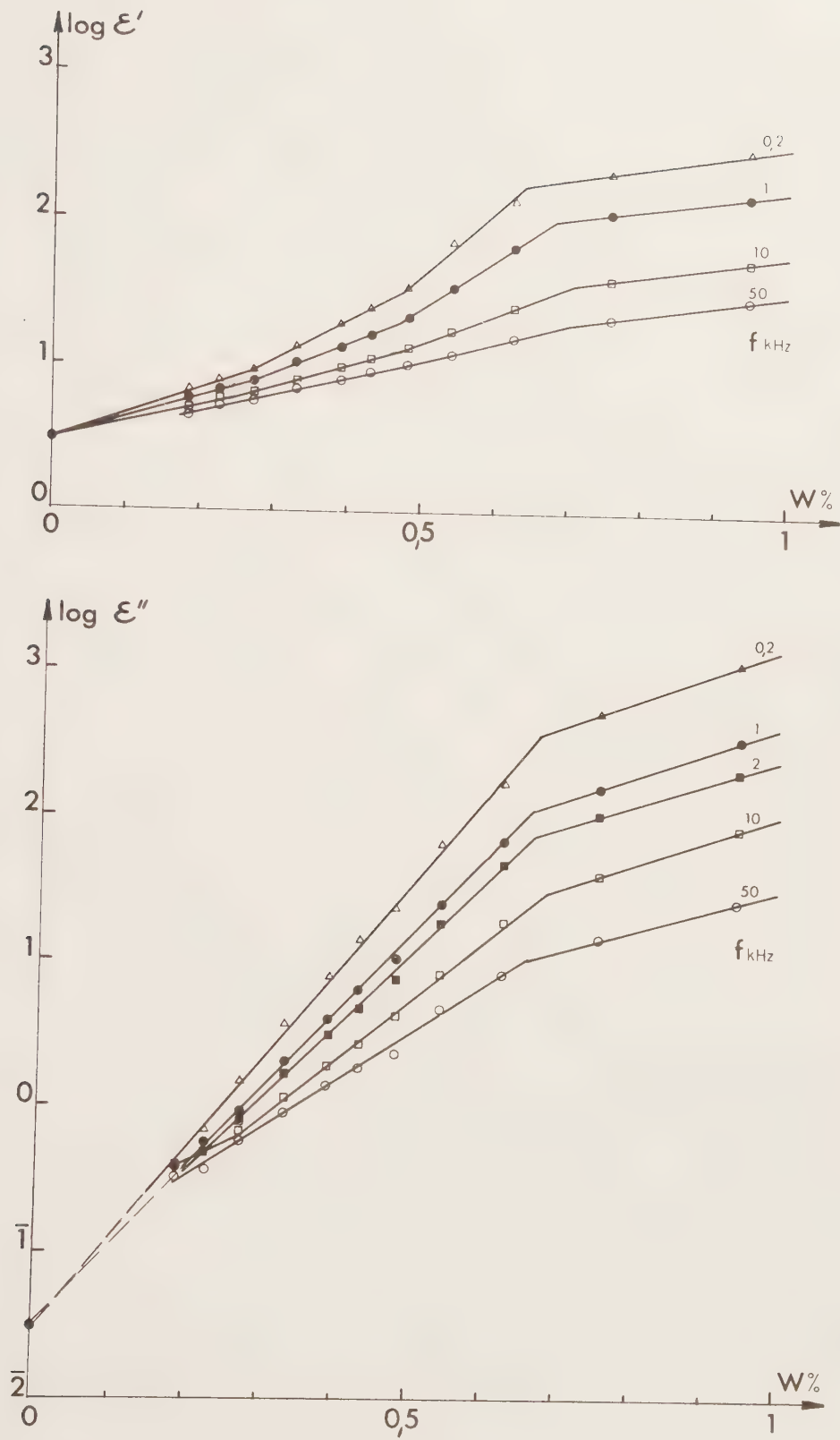


Figure IV K 8 - Kaolinite : variation de $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon''$ en fonction de la teneur en eau w pour les fréquences indiquées du courant.

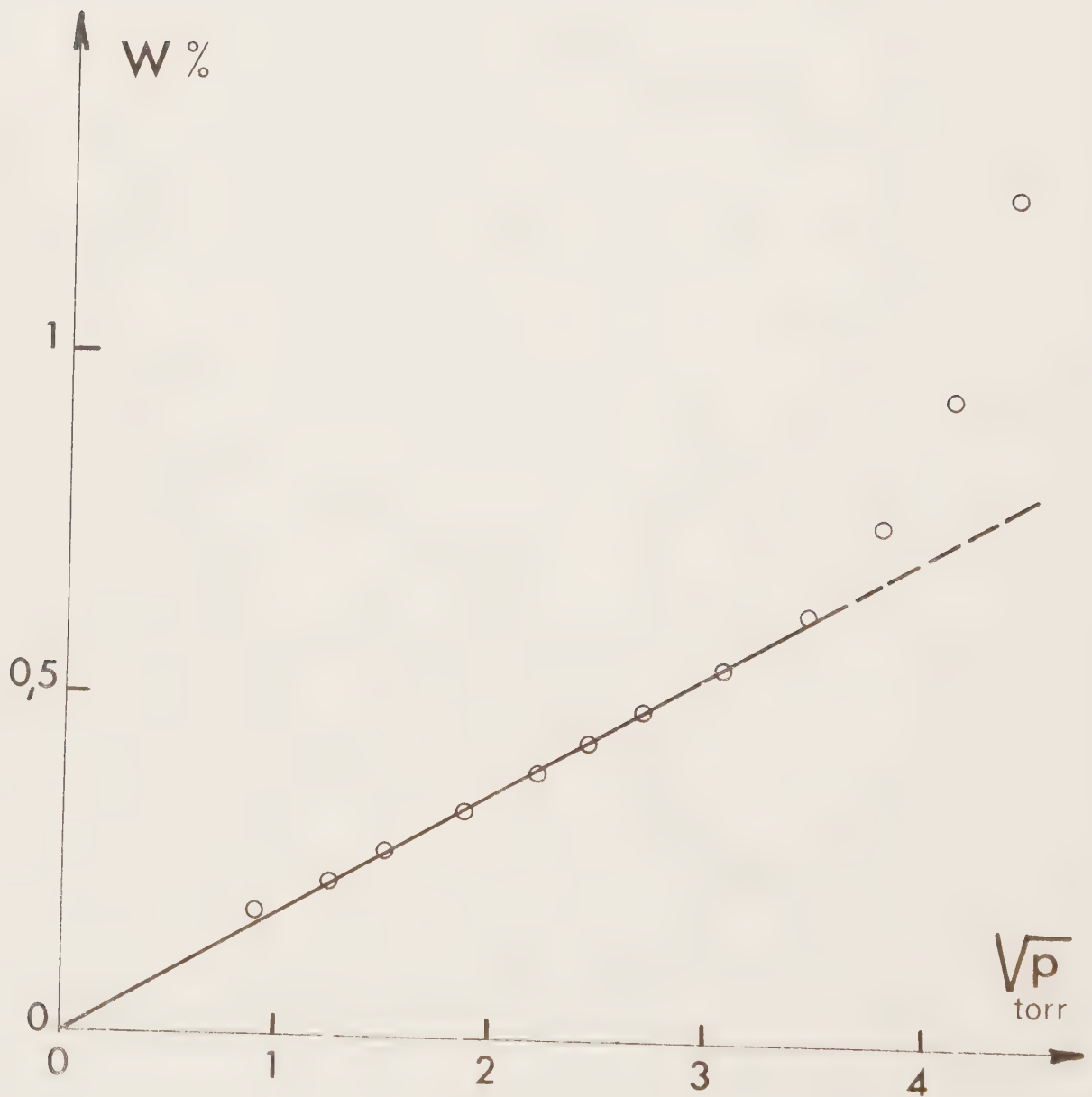


Figure IV K 9 - Isotherme d'adsorption d'eau sur kaolinite
 sous la forme $w = f(\sqrt{p})$.

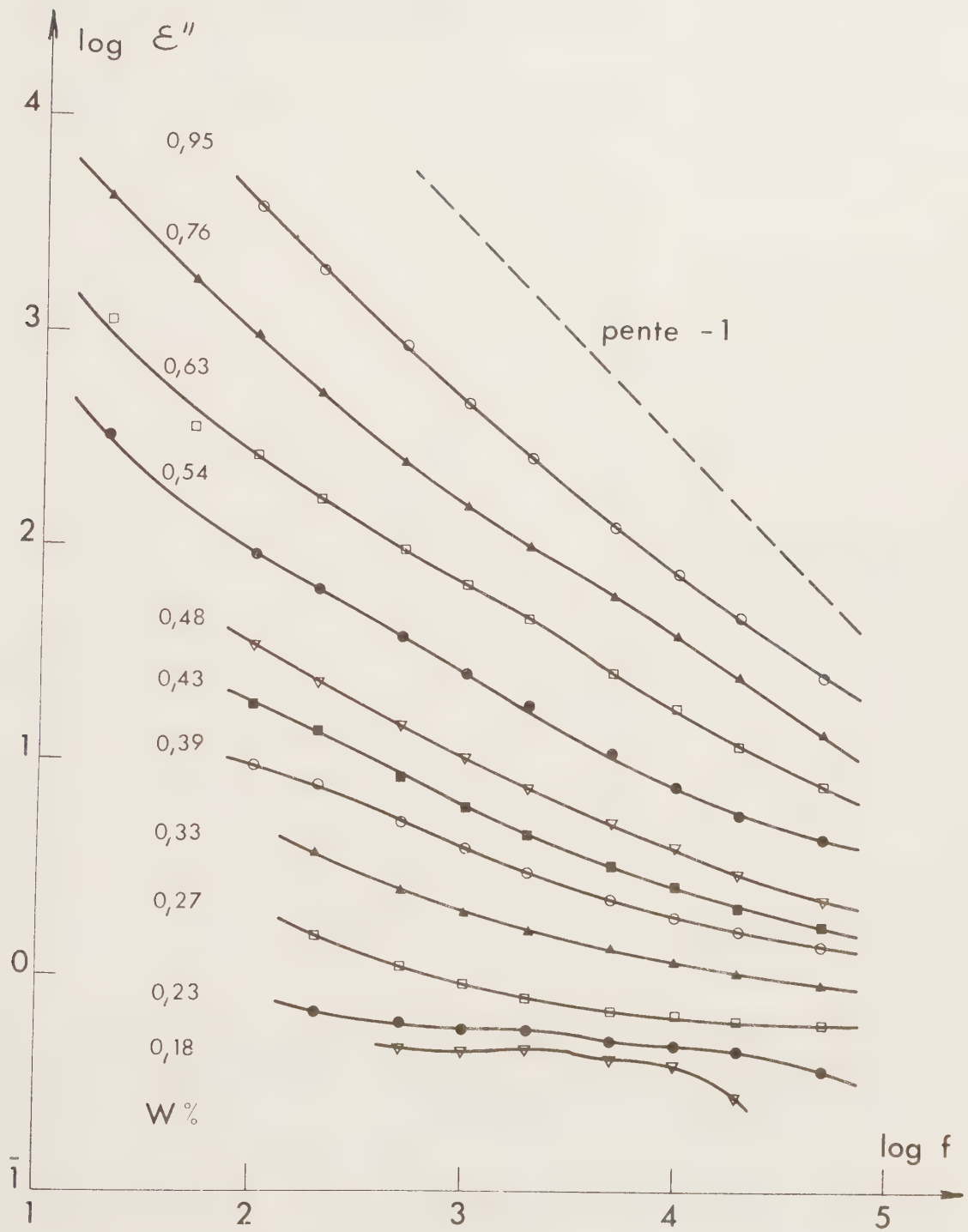


Figure IV K 10 - Kaolinite : variation de $\log \varepsilon''$ en fonction de $\log f$ pour les teneurs en eau indiquées.

Etude de la mobilité de l'eau adsorbée.

Le tableau suivant montre les valeurs du rapport C/K caractéristique de la mobilité de l'eau adsorbée.

Pour les valeurs de $w < 0,65 \%$, le calcul n'a été fait que pour la fréquence de 0,2 kHz car c'est seulement vers les très faibles fréquences que la conductivité se manifeste.

w %	f kHz	C	K	C/K
$w < 0,28$	0,2	14	4	3,5
$0,28 < w < 0,50$	0,2	14	6,5	2,15
$0,50 < w < 0,65$	0,2	14	10,4	1,35
$w > 0,65$	0,2	4,2	1,7	2,5
	1	4,0	1,6	2,5
	10	3,8	1,7	2,2
	50	3,8	1,7	2,2

Pour $w < 0,28 \%$ $C/K = 3,5$ et la mobilité est faible : ceci concorde avec la présence des surfaces hydroxyle sur l'une des faces des feuillets. Cette immobilité de l'eau sur des surfaces hydroxyle avait déjà été mise en évidence par FRIPIAT ((42)) sur des aérogels et par SEARS ((61)) à partir des mesures R.M.N. sur des kaolins.

Pour des teneurs en eau $0,30 \% < w < 0,65 \%$, le rapport C/K va en diminuant jusqu'à la valeur 1,35 ; cela traduit une mobilité accrue de l'eau adsorbée en accord avec la décroissance de la chaleur d'adsorption observée en calorimétrie.

Par contre, pour $w > 0,65 \%$, la valeur moyenne calculée du rapport C/K étant de 2,4 conduit à penser que l'eau n'est que partiellement mobile. (pour une mobilité parfaite, ce rapport serait de 1).

Cela confirmerait donc l'hypothèse selon laquelle l'adsorption d'eau est coopérative c'est-à-dire que les molécules d'eau possèdent entre elles des liaisons qui diminuent leur mobilité.

On peut donc conclure, pour la kaolinite, à une confirmation par les mesures électriques des hypothèses formulées sur la base des mesures gravimétriques et calorimétriques.

2ème PARTIE

I I I I T E

1 - Caractéristiques des échantillons.

Densité sèche $\gamma_d = 1,90$
 Epaisseur de la pastille soumise aux mesures électriques
 $e = 2,04 \text{ mm}$
 Capacité à vide du condensateur $C_o = 0,51 \text{ pF.}$

2 - Données gravimétriques.

Les isothermes d'adsorption d'eau à 25° C sont représentées figure IV I 1.

Nous avons indiqué 2 isothermes gravimétriques obtenues avec le montage calorimétrique car, nous le verrons plus loin, les courbes calorimétriques sont différentes bien que présentant la même allure.

On remarque que l'isotherme du montage électrique se trouve très nettement au-dessus des deux autres - La seule explication des temps d'équilibre différents suivant les 2 techniques opératoires suivies, est ici insuffisante.

Nous avons vu au chapitre III que l'illite étudiée n'est pas pure et contient un fort pourcentage de quartz, aussi pensons-nous que les différences observées sont également dues à un manque d'homogénéité dans l'échantillonnage.

La théorie d'adsorption multicouche B.E.T. a été appliquée aux valeurs expérimentales gravimétriques du montage électrique.

La représentation de $\frac{P}{w(P_o - P)}$ en fonction de P/P_o se traduit par une droite pour l'intervalle $0,1 < P/P_o < 0,35$ qui correspond au domaine habituel de validité de la théorie B.E.T. (figure IV I 2).

Néanmoins, les 3 premiers points (pour $P/P_o < 0,1$) s'alignent également.

Sur le tableau suivant, nous donnerons les grandeurs caractéristiques de cette adsorption pour les 2 domaines mais nous ne retiendrons que celles correspondant à $0,1 < P/P_o < 0,35$.

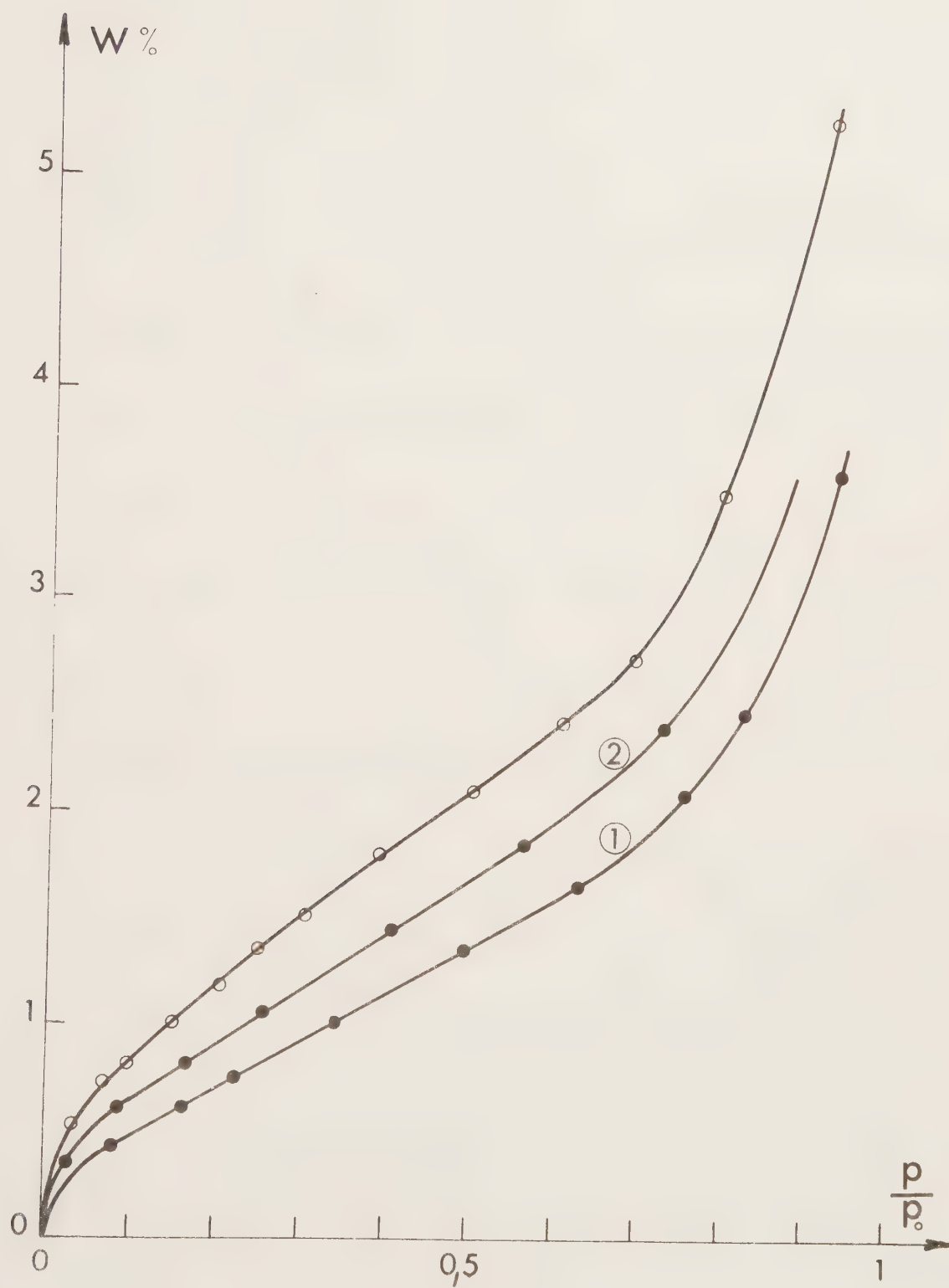


Figure IV I 1 : Isothermes d'adsorption d'eau sur illite à 25° C.

Cercles blancs : Montage électrique.

Cercles noirs : Montage calorimétrique

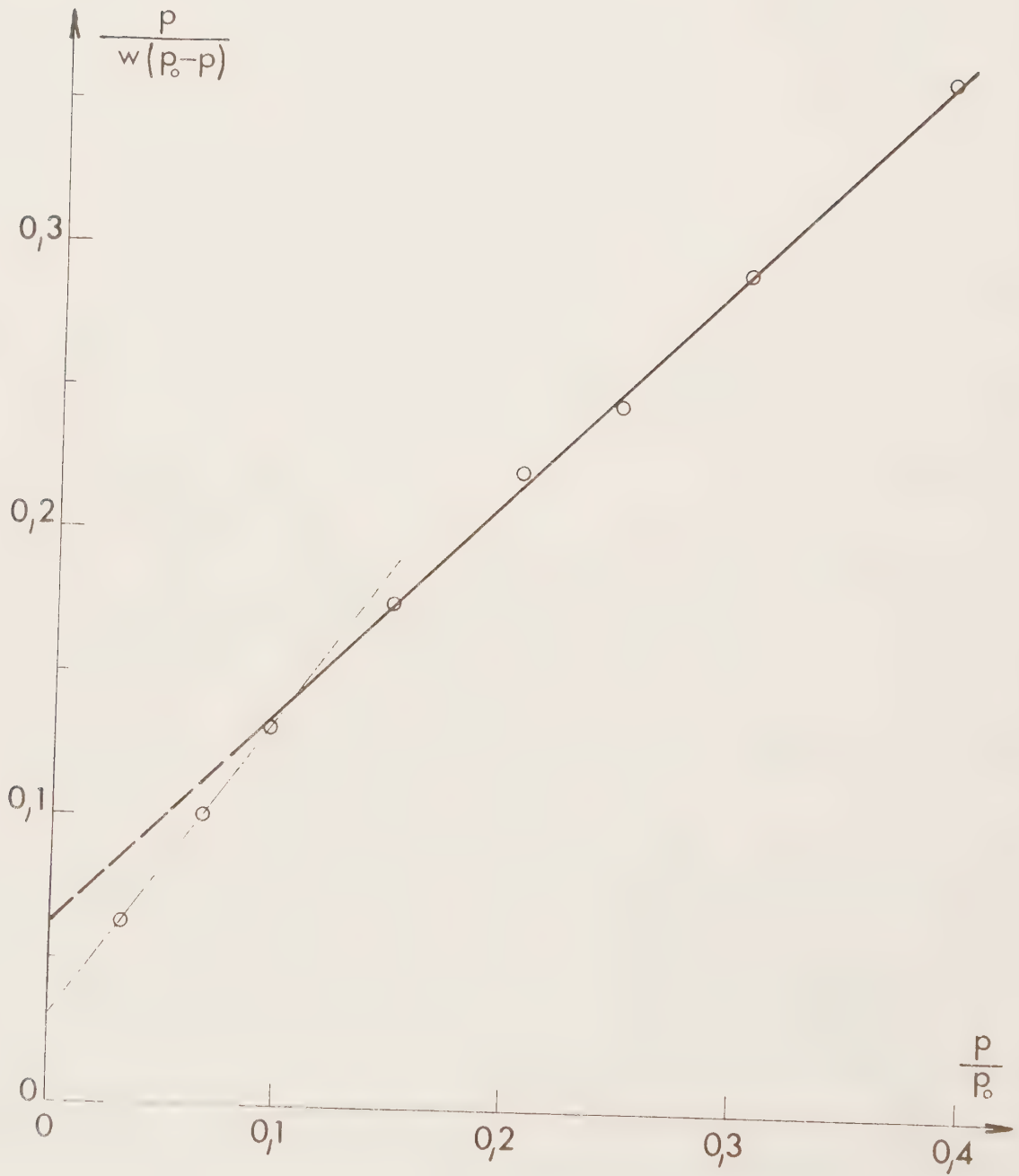


Figure IV 1 2 - Transformée B.E.T. pour l'adsorption d'eau sur l'illite.

		UNITES	$P/P_0 < 0,1$	$0,1 < P/P_0 < 0,35$
Masse de la monocouche	w_m	g / 100 g	0,92	1,23
Surface spécifique	S	m ² / g	34,4	43,2
Constante	C		36,2	12,35
Energie	E_1	kcal/mole	12,64	12,00

On a trouvé pour valeur de la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à basse température $S = 27,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

La différence notée entre les surfaces déterminées à l'azote et à l'eau, rend compte des interactions prononcées de l'eau avec l'illite.

3 - Données calorimétriques.

Les variations de la chaleur d'adsorption en fonction de la teneur en eau w sont représentées figure IV I 3.

Deux courbes ont été tracées qui correspondent aux 2 isothermes gravimétriques de la figure IV I 1.

On note une différence importante dans les valeurs des maxima calorimétriques et surtout dans les valeurs des teneurs en eau qui leur correspondent - Nous pensons que cela provient des différences de composition des 2 prélèvements -

	UNITES	ESSAI 1	ESSAI 2
Maximum calorimétrique	k cal/mole	20,5	18,5
Valeur de w au maximum		1,20	0,80

Malgré cela, l'allure reste la même et l'on observe :

- . une valeur initiale élevée (15 k cal/mole) qui traduit l'adsorption sur les plans d'oxygène des feuillets et peut-être aussi sur les radicaux OH présents sur les surfaces latérales des feuillets.
- . un pic calorimétrique pour les valeurs $w = 0,8$ et $w = 1,2$ suivant l'expérience (ces valeurs correspondent respectivement à $w = 1$ et $w = 1,9$ sur l'isotherme du montage électrique).
- . enfin, une décroissance prononcée de la chaleur d'adsorption lorsque w continue à croître.

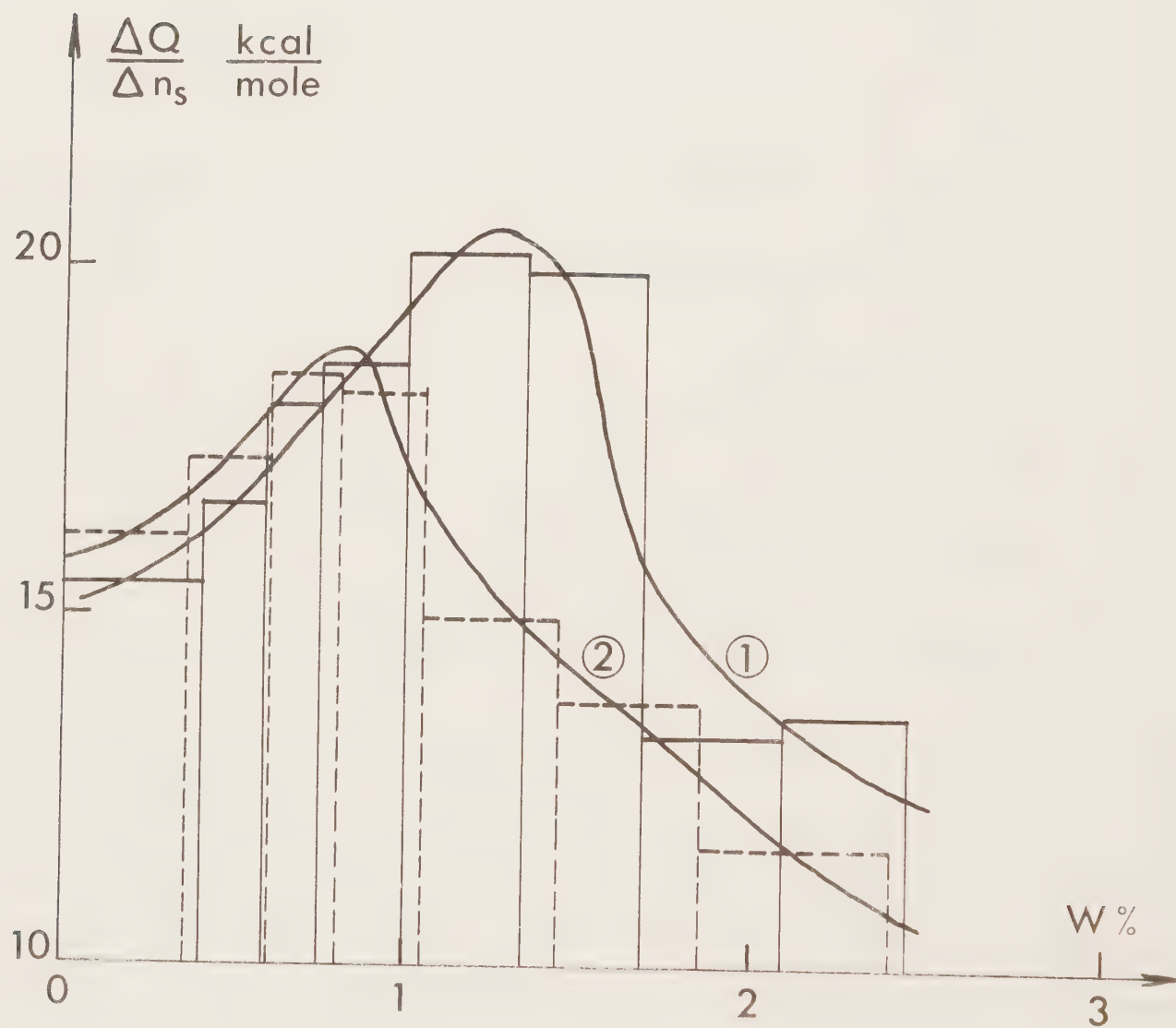


Figure 1A-13 Chaleurs d'adsorption d'eau sur illite à 25° C.

La présence du pic calorimétrique nous permet de supposer, comme pour la kaolinite, que des interactions latérales importantes se produisent entre les molécules d'eau de la première couche adsorbée avant que l'adsorption multicouche se produise.

Interprétation

Le fait que la chaleur d'adsorption mesurée ne corresponde pas aux hypothèses de la théorie B.E.T. nous a conduit à utiliser le raisonnement d'adsorption coopérative de HALSEY déjà utilisé pour la kaolinite (voir la première partie de ce chapitre). Nous en rappelons brièvement les différentes étapes.

1° - Obéissance à la loi de FREUNDLICH jusqu'à une valeur proche de la monocouche (si la surface est hétérogène et si l'adsorption est localisée) et se prolongeant dans le cas d'interactions latérales jusqu'à ce que l'adsorption coopérative multicouche apparaisse.

2° - Obéissance à la loi de HALSEY lorsqu'il y a adsorption multicouche.

Justification

1° - Le caractère hétérogène de la surface n'apparaît pas précisément sur la courbe calorimétrique puisque au début de l'adsorption, la chaleur reste constante - Nous avons alors appliqué le test de GRAHAM sous la forme

$$\frac{w}{w_m - w} = K_1 \cdot P/p_o$$

Les valeurs obtenues, à partir de $w_m = 1,23$ sont les suivantes

P/p_o	w	K_1
0,032	0,525	23,6
0,067	0,720	21
0,096	0,810	20
0,149	1,000	29,2

La présence d'un minimum de K_1 lorsque P/p_o croît traduit l'hétérogénéité de la surface et les interactions latérales.

On constate effectivement que sur la figure IV I 4 (représentation de $\log w$ en fonction de $\log P/p_o$) l'adsorption suit la loi de FREUNDLICH jusqu'à une valeur $w = 1,70 \%$ qui se situe au-delà de la valeur de w à la monocouche.

Cette valeur obtenue pour $P/P_0 = 0,36$ correspond à $w = 1,30$ sur l'isotherme 2 et $w = 1,05$ sur l'isotherme 1, valeurs proches des pics calorimétriques observés.

Ainsi, la loi de FREUNDLICH est suivie dans toute la partie croissante de la courbe calorimétrique ; cette augmentation traduit donc les interactions latérales.

2° - La figure IV I 5 représente l'isotherme gravimétrique sous la forme de HALSEY.

$\log \log P_0/P$ en fonction de $\log w$

A partir de $w = 1,80$ %, la représentation est linéaire ; ce qui caractérise l'adsorption multicouche au-delà de cette valeur.

La constante r est égale à 2,30, valeur qui correspond bien à des attractions de VAN DER WAALS.

On peut alors proposer pour l'illite, le même mécanisme d'adsorption que pour la kaolinite :

- adsorption localisée sur sites énergétiques,
- adsorption coopérative vers la fin de la monocouche,
- adsorption multicouche coopérative au-delà.

4 - Données électriques.

A - courant continu.

On a représenté figure IV I 6 les variations de $\log \sigma$ en fonction de w .

On n'observe pas, comme pour la kaolinite de variation linéaire, par contre la valeur de σ (de l'ordre de $10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$ obtenue pour $w = 5,3$ % traduit la présence de cations dans la phase adsorbée.

B - courant alternatif.

courbes $\epsilon' = f(w)$ (figure IV I 7).

Leur interprétation est difficile du fait de l'influence très prononcée de la fréquence sur les points remarquables de ces courbes.

On notera seulement la très lente croissance de ϵ' jusqu'à une valeur, variable avec la fréquence, de w comprise entre 0,8 et 1,2 % soit inférieure à w_m .

courbes $\log \epsilon'' = f(\log f)$ (figure IV I 8).

Les formes de ces courbes, du même type que celles de la kaolinite, présentent quelques particularités que l'on peut expliquer de la façon suivante :

Les pertes par conductivité sont toujours plus importantes aux faibles fréquences étudiées ; elles se manifestent nettement dès la teneur en eau $w = 1,50$ %.

La valeur de la borne supérieure du domaine de fréquences dans lequel la conductivité est responsable des pertes, augmente avec l'accroissement de teneur en eau ; elle atteint 10 kHz pour

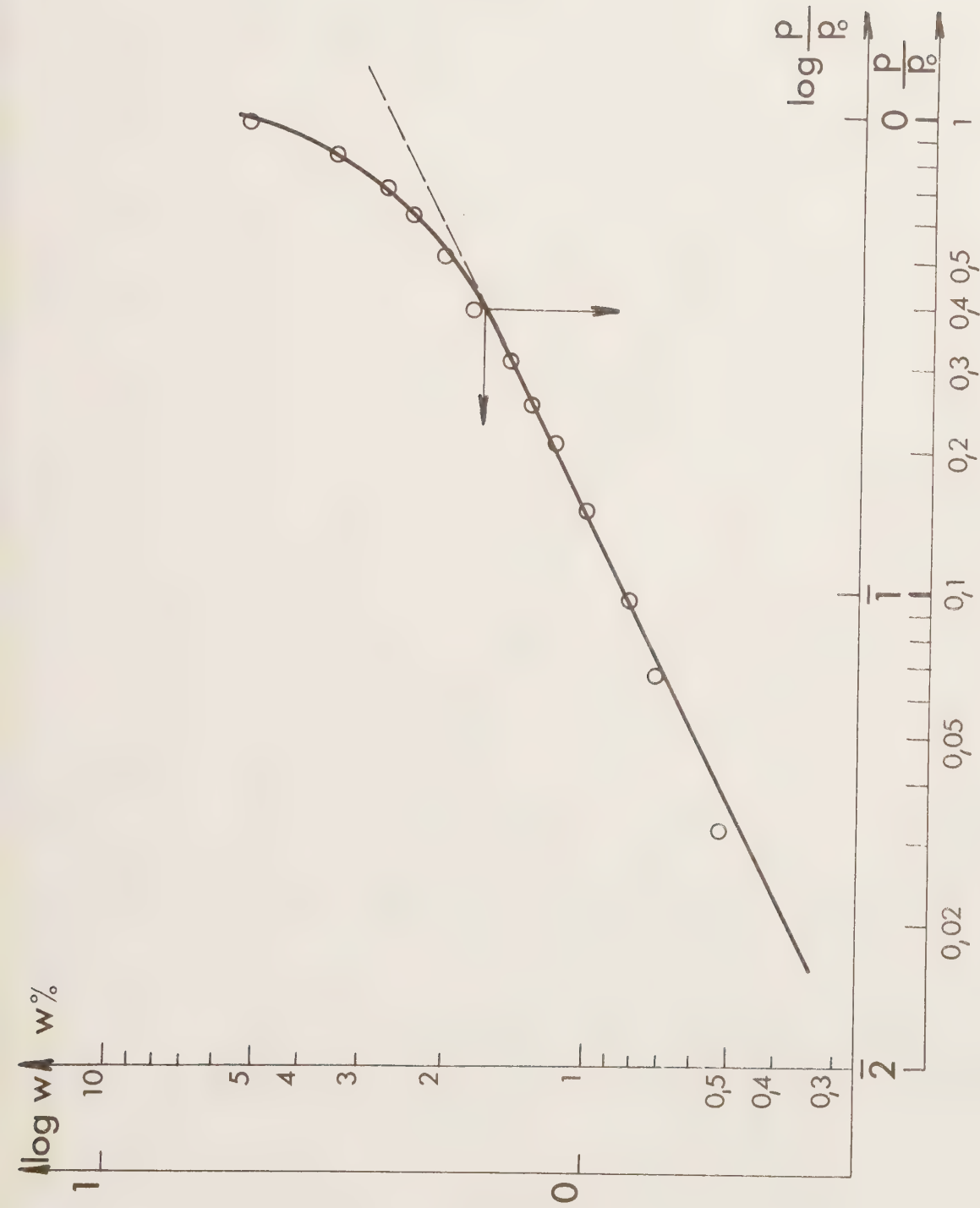


Figure IV 1 4 - Isotherme d'adsorption d'eau sur illite à 25°C.
 ——— Représentation de Freundlich, ($\log w$ en fonction de $\log p/p_0$).

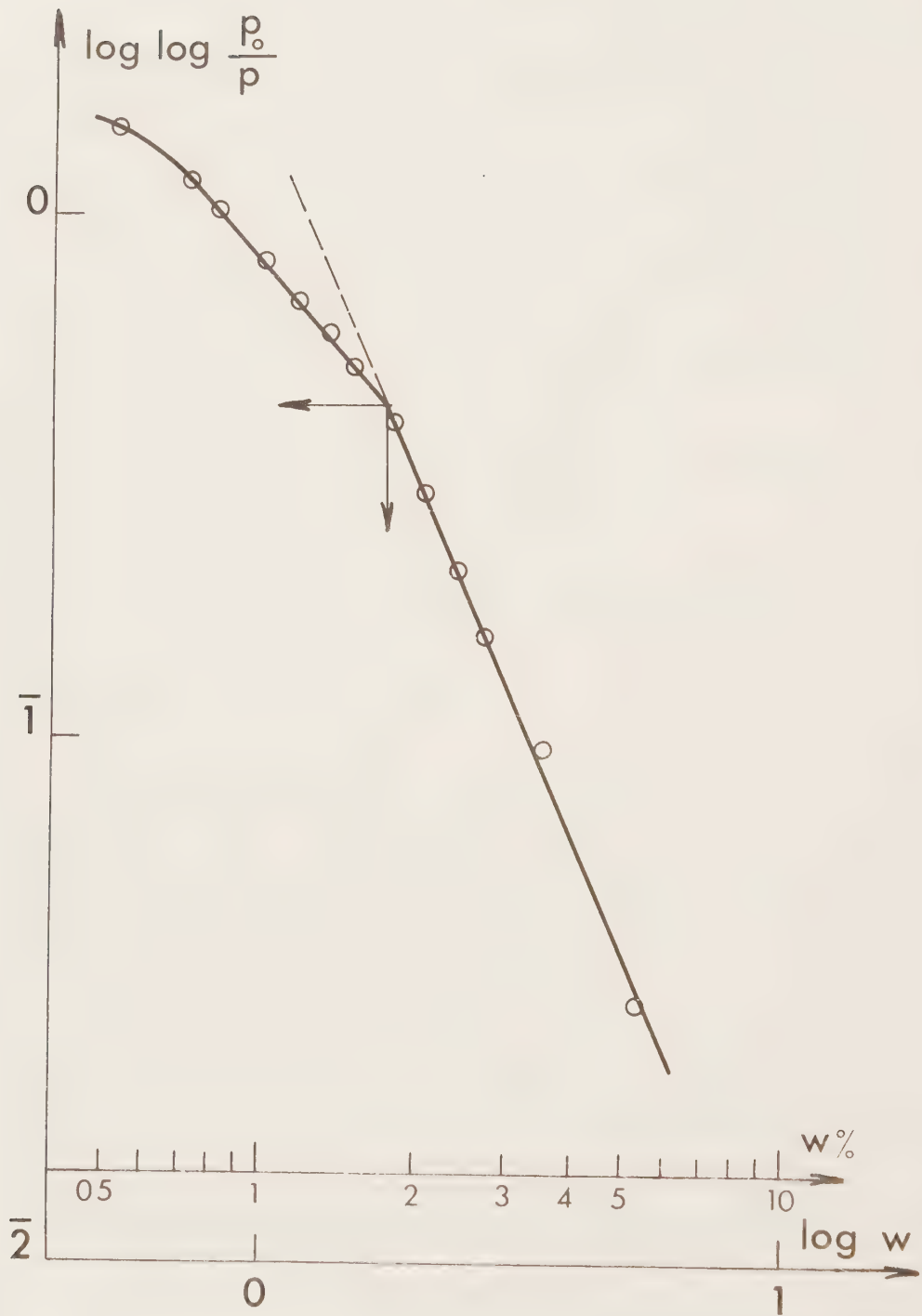


Figure IV I 5 - Isotherme d'adsorption d'eau sur illite à 25°C.
 Représentation de Halsey.
 ($\log \log p_0/p$ en fonction de $\log w$)

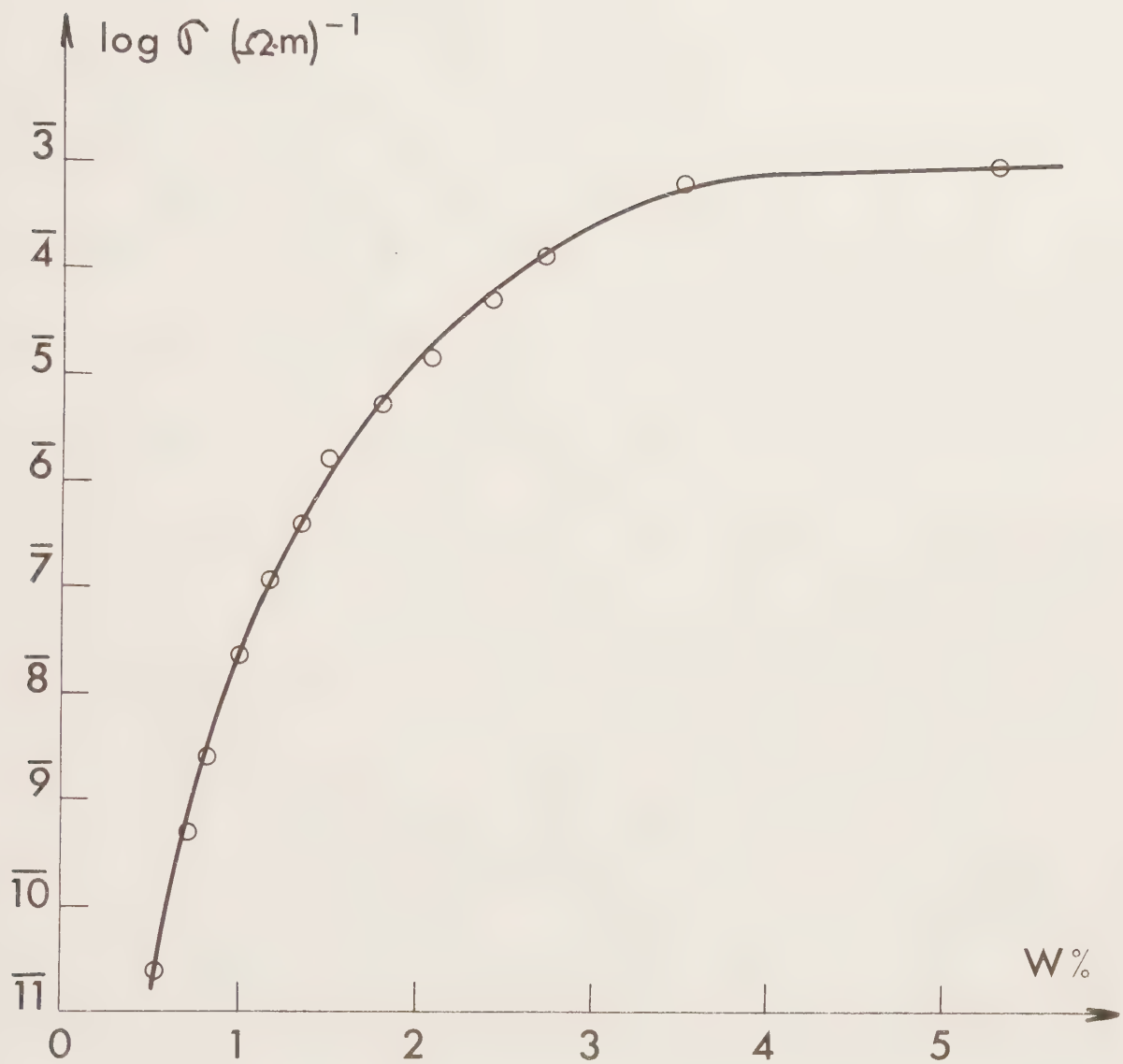


Figure IV 1 6 - Illite : variation de la conductivité électrique σ
 en courant continu en fonction de la teneur en eau w .

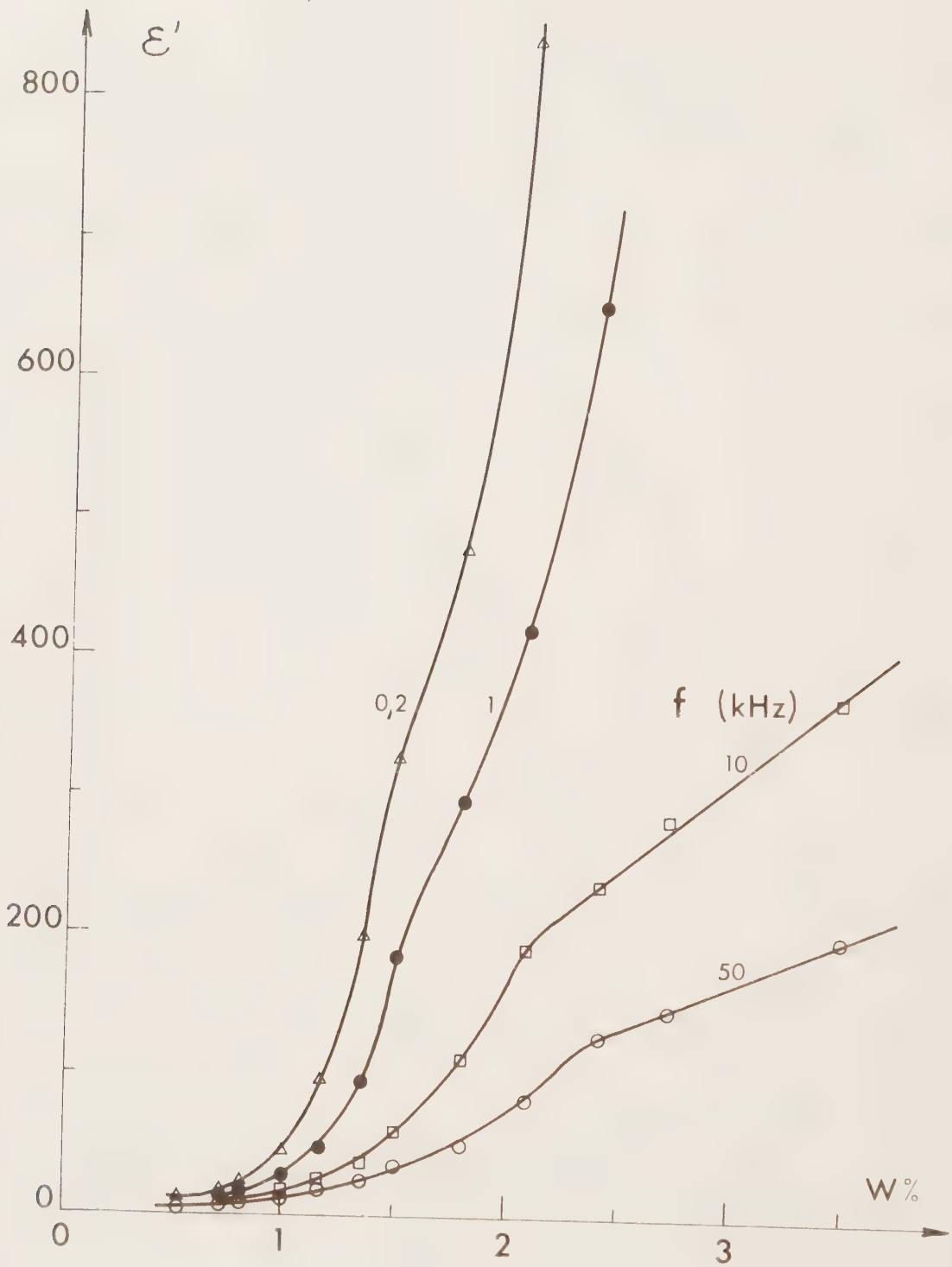


Figure IV 1 7 - Illite* : variation de ϵ' (partie réelle de la permittivité complexe) en fonction de la teneur en eau w pour 4 fréquences du courant.

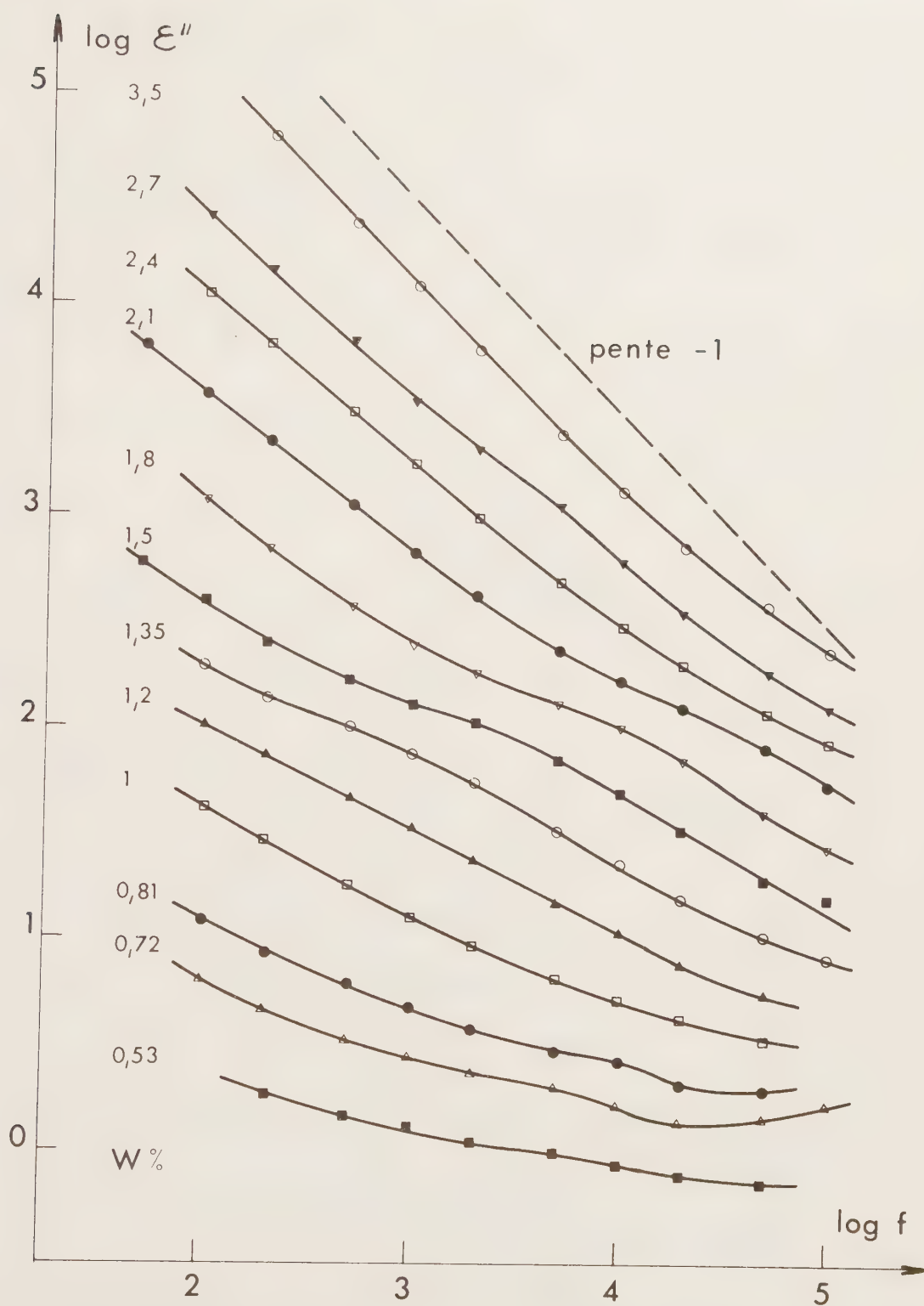


Figure IV I 8 - Illite : variation de $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$ pour les teneurs en eau indiquées.

Les courbes obtenues aux valeurs $w = 1,50 \%$ et $w = 1,85 \%$ présentent une variation moins monotone que pour les autres teneurs en eau et laissent supposer des pertes par relaxation dans ce domaine de teneur en eau.

. courbes $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon'' = f(w)$ (figure IV I 9).

Les variations de $\log \epsilon''$ en fonction de w présentent 3 parties linéaires - La première rupture de pente se produit pour une teneur en eau comprise entre 1 et 1,8 % suivant la fréquence du courant alors que la seconde a lieu pour la valeur 2,8 % indépendante de la fréquence.

La première discontinuité se situe sensiblement pour la valeur de w au pic calorimétrique (qui doit se situer pour le montage électrique entre 1 et 1,9 %) ; elle laisse supposer des interactions différentes entre les molécules adsorbées ; son déplacement avec la fréquence traduit une liberté d'orientation de ces molécules.

Au-delà de cette discontinuité, la conductivité propre déduite des mesures en courant continu

$$\epsilon''_c = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega} \quad \text{devient du même ordre de grandeur que } \epsilon'' - \text{On}$$

est donc en présence d'une conductivité du type ionique et l'on peut évaluer la mobilité du film adsorbé en considérant le rapport C/K proposé par FRIPAT.

On trouve une valeur approximative (du fait de la forme variable des courbes)

$$\frac{C}{K} = 2,5.$$

Cette valeur s'accorde avec le mécanisme d'adsorption coopérative, sous l'action des forces de VAN DER WAALS, décrit par la loi de HALSEY.

La représentation $\epsilon'' = f(\epsilon')$ (figure IV I 10) met en évidence 2 points :

. sur les valeurs globales ϵ'' , la courbe est croissante traduisant un mécanisme de conduction ionique.

. les amorces d'arcs de cercles obtenues avec les valeurs de

$$\epsilon''_a = \epsilon'' - \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega} \quad \text{pour des teneurs en eau de } 1,50 \% \text{ et } 1,80 \%, \text{ tradui-}$$

sent des pertes par relaxation dans cet intervalle ; ces valeurs se situent légèrement avant l'établissement de la deuxième couche.

On peut penser que les cations sont responsables de ce phénomène comme nous le proposerons dans le cas de la montmorillonite.

Ainsi, pour l'illite étudiée on voit qu'il est délicat de tirer des conclusions rigoureuses de l'analyse des mesures électriques et que si certains indices confirment les interprétations préalablement proposées, l'ensemble des manifestations électriques observées est difficile à expliquer.

Nous pensons que le manque de pureté du minéral en est la cause.

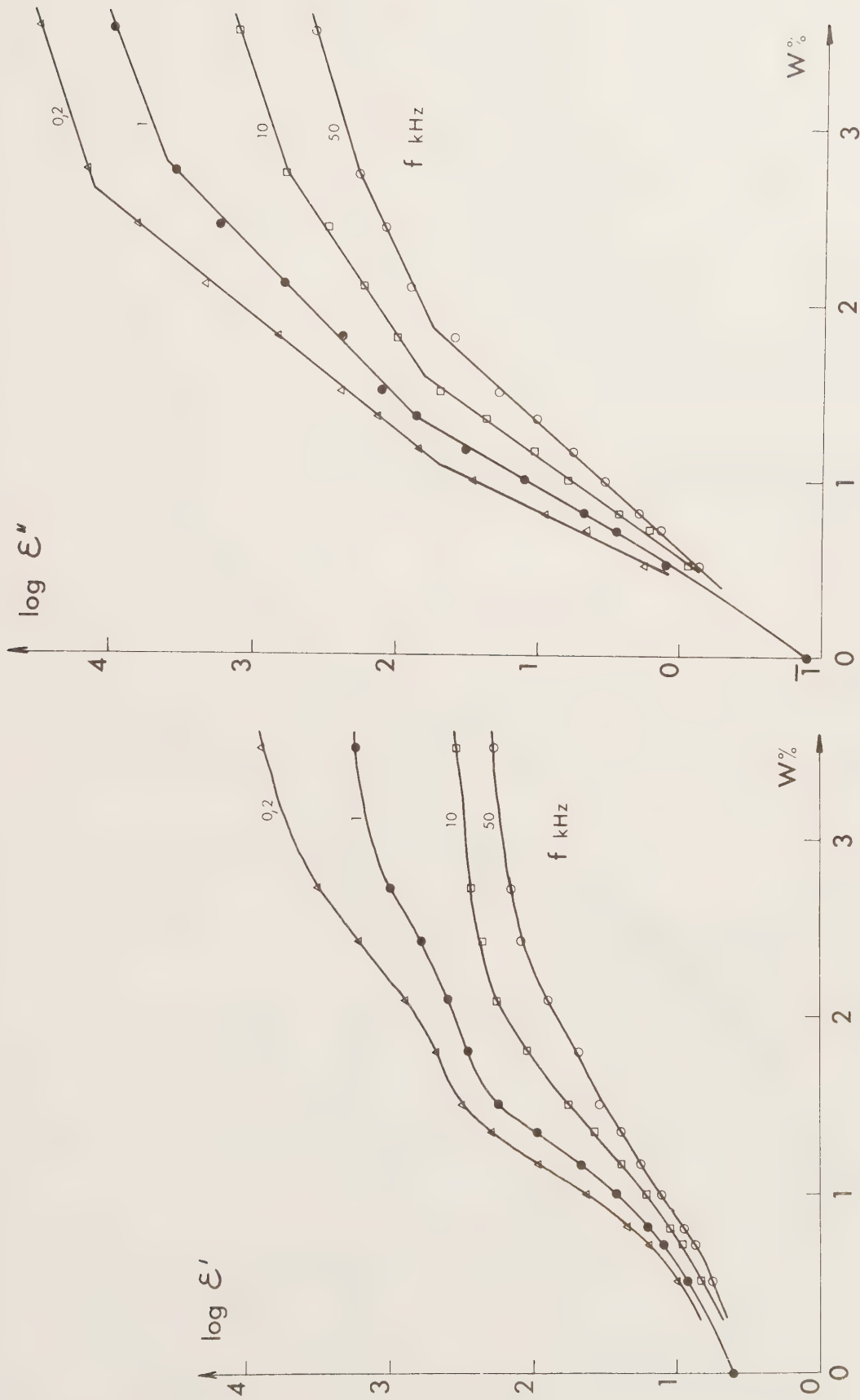


Figure IV 1 9 - Illite : variation de $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon''$ en fonction de la teneur en eau w pour les fréquences indiquées du courant.

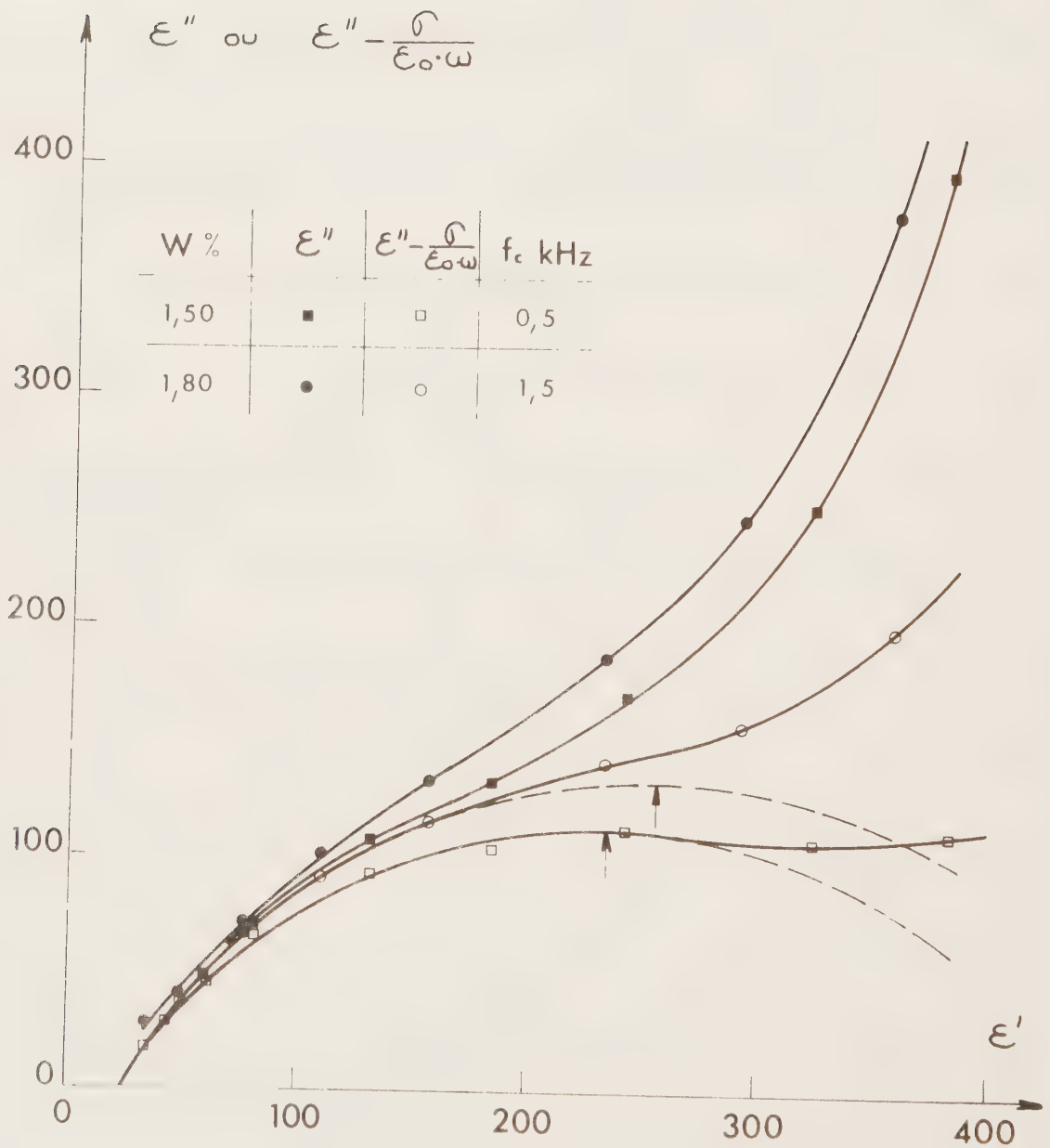


Figure IV I 10 - Illite : représentation de COLE-COLE
sur les valeurs ϵ'' globales
et $\epsilon'' - \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$ d'absorption de relaxation.

3ème PARTIE

M O N T M O R I L L O N I T E

1 - Caractéristiques des échantillons :

Densité sèche : $\gamma_d = 1,18$.
Epaisseur de l'échantillon soumis aux mesures électriques $e = 3,2$ mm
Capacité à vide du condensateur $C_0 = 0,35$ pF.

2 - Données gravimétriques.

Les isothermes d'adsorption d'eau à 25° C sont représentées figure IV M 1.

L'isotherme du couplage calorimétrique est très en-dessous de celle du couplage électrique. Cela s'explique par les temps très longs mis pour obtenir une stabilité du poids (de l'ordre de deux heures pour les premiers points à $P/p_0 < 0,1$ et de deux à vingt-quatre heures pour les points au-delà de $P/p_0 = 0,5$) alors que les paliers calorimétriques sont obtenus pour des temps plus courts (respectivement 1/2 heure et 1 heure), l'équilibre pondéral ne s'étant pas encore réalisé.

- l'application de la théorie d'adsorption multicouche B.E.T. n'est donnée ici qu'à titre indicatif car les hypothèses ne sont pas respectées :

1 - l'hétérogénéité de surface est manifeste dans le cas de la montmorillonite du fait de la présence de cations compensateurs de charge dans les cavités hexagonales des plans oxygène.

2 - au cours de son hydratation, une montmorillonite calcique présente un gonflement dû à l'ouverture des feuillets par pénétration de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires et fixation sur les cations. Il s'ensuit une augmentation de la surface accessible aux molécules d'eau, donc une variation de la surface spécifique.

La transformée B.E.T. se décompose en deux parties (figure IV M 2) pour lesquelles les valeurs suivantes sont déterminées :

	Unités	$P/p_0 < 0,1$	$0,1 < P/p_0 < 0,3$
Masse de la monocouche w %	g/100 g	4	5,86
Surface S	m ² / g	140	206
Constante C		33,7	9,4
Energie E_1	kcal/mole	12,6	11,85

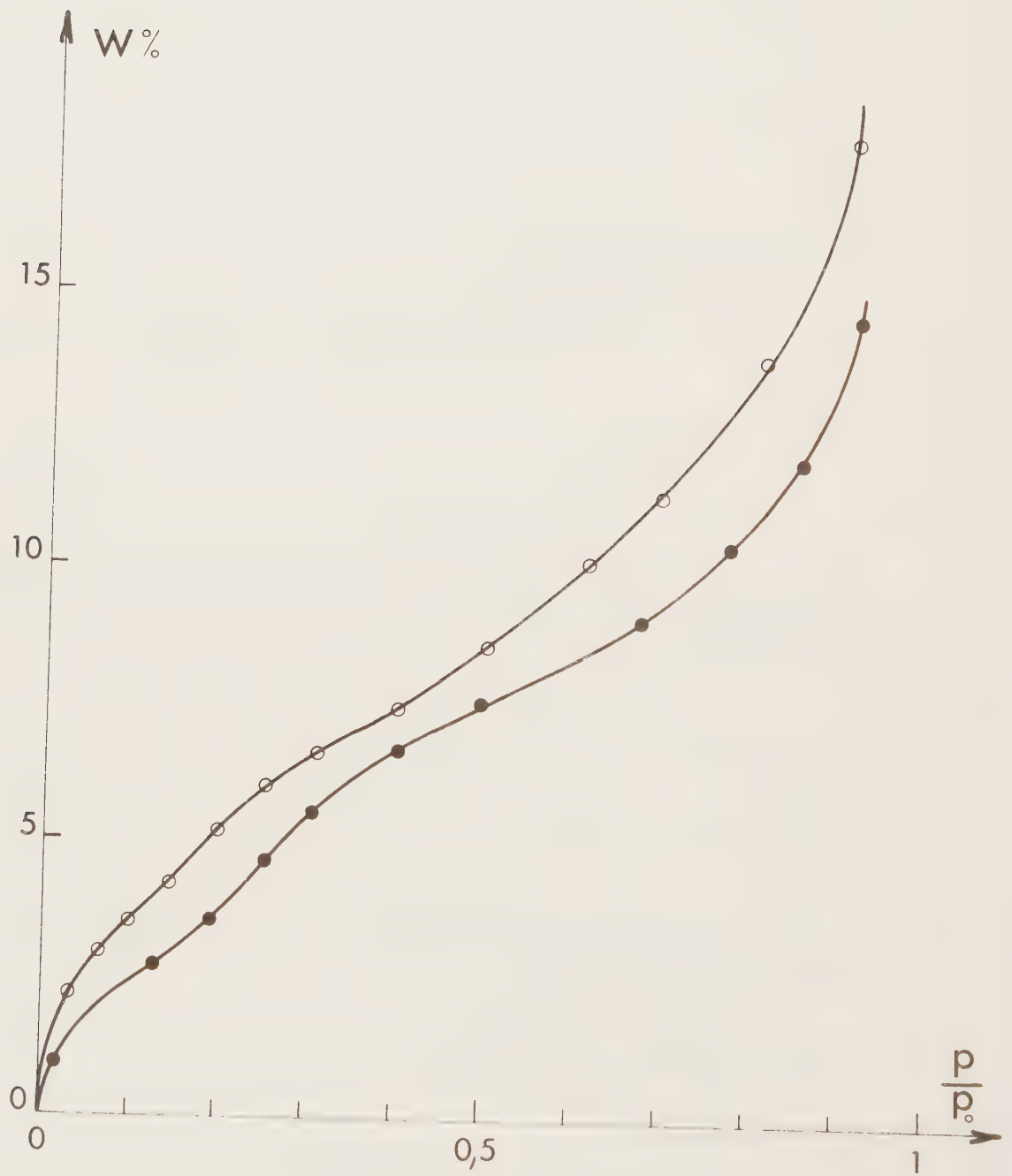


Figure IV M 1 - Isothermes d'adsorption d'eau sur montmorillonite à 25° C.
 Cercles blancs : montage électrique.
 Cercles noirs : montage calorimétrique.

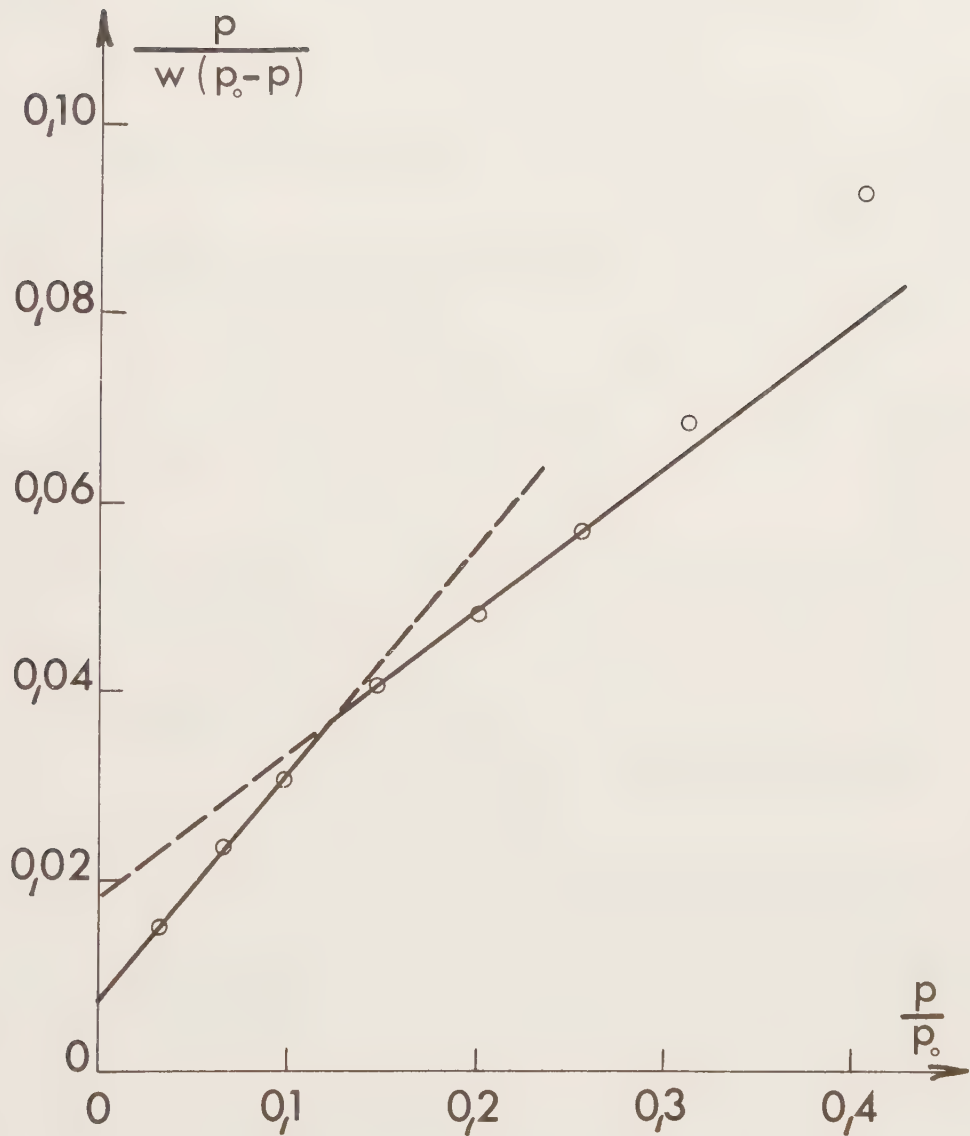


Figure IV M 2 - Transformée B.E.T. pour l'adsorption d'eau sur montmorillonite à 25°C.

La surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à basse température est 52,5 m²/g.

3 - Données calorimétriques.

La courbe calorimétrique (figure IV M 3) présente un minimum de 15,5 kcal/mole à $w = 3,2\%$ (correspondant à $w = 4,5$ du montage électrique) suivi d'un maximum de 19 kcal/mole à $w = 6\%$ (soit 7 % du montage électrique), avant de décroître rapidement vers 10,5 kcal/mole - valeur de la chaleur de liquéfaction de l'eau - obtenue pour $w = 12\%$ (soit 15 % du montage électrique).

Interprétation :

L'interprétation des phénomènes observés fera appel à un travail récent de ESCOUBES - QUINSON - et BLANC ((62)) qui ont étudié, par microcalorimétrie, l'adsorption d'eau sur des argiles homoioniques, et que l'on résumera ci-après.

Les montmorillonites K⁺ et Na⁺ présentent sous vide de 10^{-4} torr et à la température ordinaire, un espacement interfoliaire de 10 Å qui correspond au contact entre feuillets.

En présence de vapeur d'eau il y a successivement :

- . adsorption sur les surfaces hétérogènes (qd décroît)
- . ouverture des feuillets et fixation de l'eau autour des cations compensateurs (qd croît) formant des "cales".
- . remplissage des espaces interfeuillets par liaison H et formation d'une monocouche (qd décroît).
- . déplacement hors de leur cavité des ions compensateurs qui complètent leur hydratation (qd croît).

Ce phénomène a été mis en évidence par BARSHAD ((63)) à partir de considérations thermodynamiques alors que PEZERAT et MERING ((64)) s'ils le contredisaient dans le cas du cation sodium, le confirmaient dans le cas du cation calcium.

. enfin migration du cation dans la phase adsorbée (qd décroît). Ces deux derniers phénomènes se déroulent parallèlement au remplissage interfoliaire à deux couches d'eau.

Pour les montmorillonites Ca et H, le traitement initial (vide sous 10^{-4} torr, à température ambiante) n'est pas suffisant pour extraire toute l'eau adsorbée, notamment celle fixée très énergiquement sur les cations. Il s'ensuit que les feuillets sont initialement ouverts et maintenus espacés par les "cales" d'eau. Le phénomène d'adsorption se réduit alors aux trois derniers points énoncés plus haut.

Les résultats calorimétriques expérimentaux de cette étude sont représentés sur la figure IV M 4.

La montmorillonite que nous avons étudiée étant à prédominance calcique, sa courbe calorimétrique au cours de l'adsorption de la vapeur d'eau doit être similaire à celle de la figure IV M 4a.

C'est effectivement ce que l'on observe figure IV M 3.

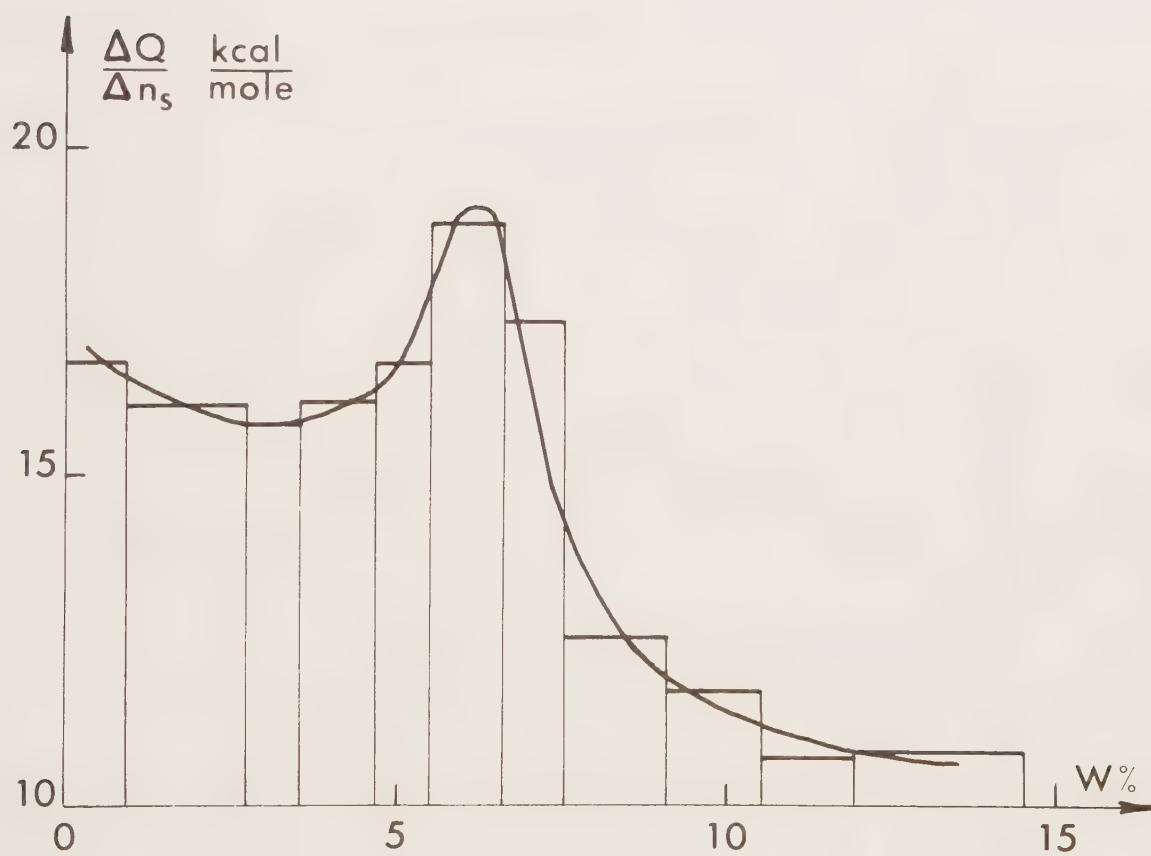


Figure IV M 3 - Chaleurs d'adsorption d'eau sur montmorillonite à 25°C.

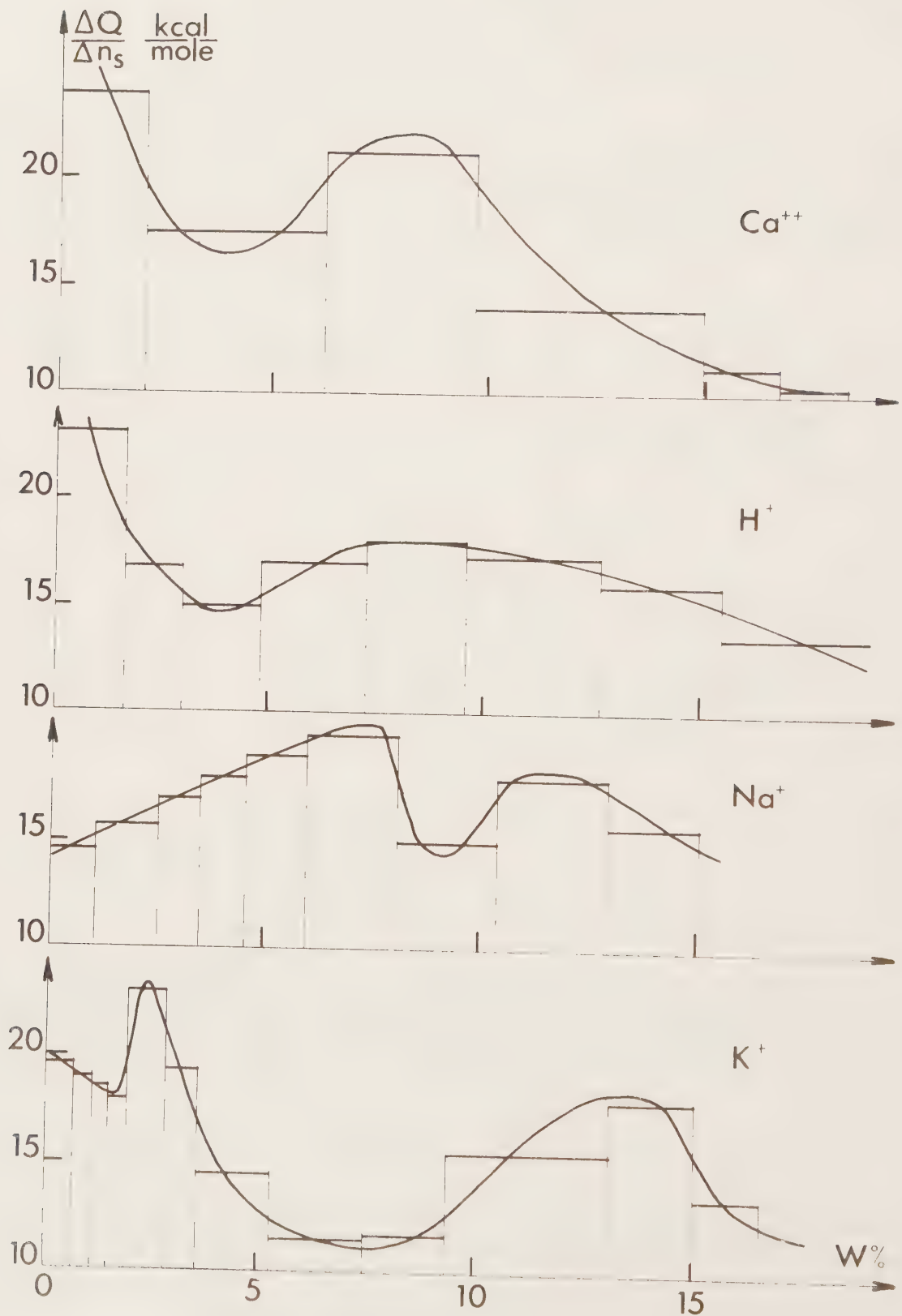


Figure IV M 4 - Chaleurs d'adsorption d'eau sur des montmorillonites homoioniques à 25°C, selon l'étude de ESCOUBES, QUINSON et BLANC.

L'accessibilité de la surface des feuillets à plus d'une couche d'eau dès le moment où se manifeste la migration du cation, se trouve confirmée par la validité de l'équation B.E.T. dans un domaine des pressions relatives $0,1 < P/P_0 < 0,3$ quasi identique au domaine habituellement reconnu ($0,05 < P/P_0 < 0,35$).

4 - Données électriques.

A - Courant continu.

On a représenté fig. IV M 5 $\log \sigma$ en fonction de $\log w$. On remarque que jusqu'à une teneur en eau de 14 %, tous les points à l'exception de ceux compris entre 4 et 8 % s'alignent suivant une droite d'équation.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot w^B$$

avec
$$\sigma_0 = 7 \cdot 10^{-15} \quad (\Omega \cdot m)^{-1}$$

et
$$B = 9,8.$$

Pour chacun de ces points, la conductivité diminue au cours du temps à partir de l'application du champ électrique et ne devient constante qu'au bout de quelques heures.

Ce phénomène laisse supposer un mécanisme de conduction ionique ((17)).

B - Courant alternatif.

les courbes de variations de ϵ' en fonction de w pour différentes fréquences sont représentées figure IV M 6. Elles présentent deux parties, l'une de pente sensiblement nulle aux faibles taux d'hydratation, l'autre de pente importante vers les teneurs en eau plus élevées.

Toutefois, leur interprétation est difficile du fait que la teneur en eau pour laquelle ces deux parties considérées rectilignes se coupent, est grandement fonction de la fréquence passant de 4,5 % pour la fréquence de 200 Hz à 7 % pour 50 kHz.

- . la figure IV M 7a représente $\log \epsilon'$ en fonction de w .
- . la figure IV M 7b représente $\log \epsilon''$ en fonction de w .
- . la figure IV M 8 représente $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$.

Interprétation :

On voit figure IV M 7b que l'influence des pertes par conductivité reste très faible jusqu'à une valeur de w de 7 %.

C'est également ce que l'on observe sur la figure IV M 8, où les courbes tracées aux teneurs en eau de 5,16 ; 5,97 ; 6,58 et 7,40 % présentent un maximum, alors que pour des teneurs en eau supérieures, les courbes tendent vers des droites de pente -1.

Cette frontière, $w = 7$ %, va délimiter deux domaines :

1er domaine : ($w < 7$ %) pour lequel $\epsilon''_c \ll \epsilon''$ soit $\epsilon'' \approx \epsilon''_a$ montre qu'il y a une dispersion électrique anormale en présence du champ alternatif.

En effet, si l'on porte dans le plan de COLE-COLE ϵ'' en fonction de ϵ' , on observe (figure IV M 9)

1 - pour les valeurs de $w < 3 \%$ (inférieures à la teneur en eau correspondant à l'établissement d'une couche monomoléculaire), des embryons de représentation circulaire.

Le déplacement de la fréquence critique vers des valeurs élevées alors que l'hydratation croît, indique une mobilité plus grande de la charge électrique en mouvement.

w (%)	f c (Hz)
0	1 000
2,20	3 000
2,95	5 000

Ce fait est corroboré par l'étude des courbes à $w = 2,20 \%$ et $w = 2,95 \%$ de la figure IV M 8 qui présentent toutes deux un maximum.

Cette polarisabilité peut s'expliquer par la vibration, sous l'action du champ électrique, des hydroxyles du réseau silicaté, et des cations superficiels ou interfoliaires compte-tenu du fait que les feuillets de la montmorillonite étudiée sont initialement ouverts.

2 - pour des valeurs de w telles que $4 \% < w < 7 \%$, ϵ'' manifeste un maximum en fonction de la fréquence (figure IV M 10), variable suivant le taux d'hydratation. Ce phénomène, déjà visible sur la figure IV M 8, se traduit par une représentation $\epsilon'' = f(\epsilon')$ en arcs de cercles (fig. IV M 9) pour lesquels les fréquences critiques sont les suivantes :

w (%)	f c (Hz)
5,15	150
6	350
6,6	2 000
7,4	2 500

Dans le même temps, la conductivité électrique σ (figure IV M 5) se trouve ralentie par rapport à son évolution antérieure, ce qui caractérise une diminution de l'état de dissociation de la phase adsorbée.

C'est précisément entre ces deux valeurs de w que l'on note l'augmentation de la chaleur d'adsorption, attribuée au déplacement du cation compensateur hors de sa cavité.

Ces phénomènes laissent à penser que le système cation-eau est responsable du maximum de polarisabilité observé. Les valeurs des fréquences critiques indiquent qu'il s'agit d'une polarisation interfaciale du type MAXWELL-WAGNER. On est dans le domaine II de CHAPOTON et Coll. ((65)) où, pour les zéolites, l'absorption est attribuée à un mécanisme interfacial au niveau des cavités.

Dans le cas de la montmorillonite étudiée ici, on peut supposer que la polarisation observée affecte essentiellement les surfaces interfoliaires (les vibrateurs pouvant être constitués du cation et de son entourage d'eau d'hydratation, ou d'un système cation déplacé-lacune cationique chargée négativement comme cela se produit dans les zéolites ((66)). Cela n'exclut pas que d'autres éléments du réseau silicaté puissent vibrer sous l'action du champ électrique appliqué, ce qui expliquerait l'existence d'une certaine distribution des temps de relaxation (arcs de cercles en COLE et COLE non centrés sur l'axe des ϵ').

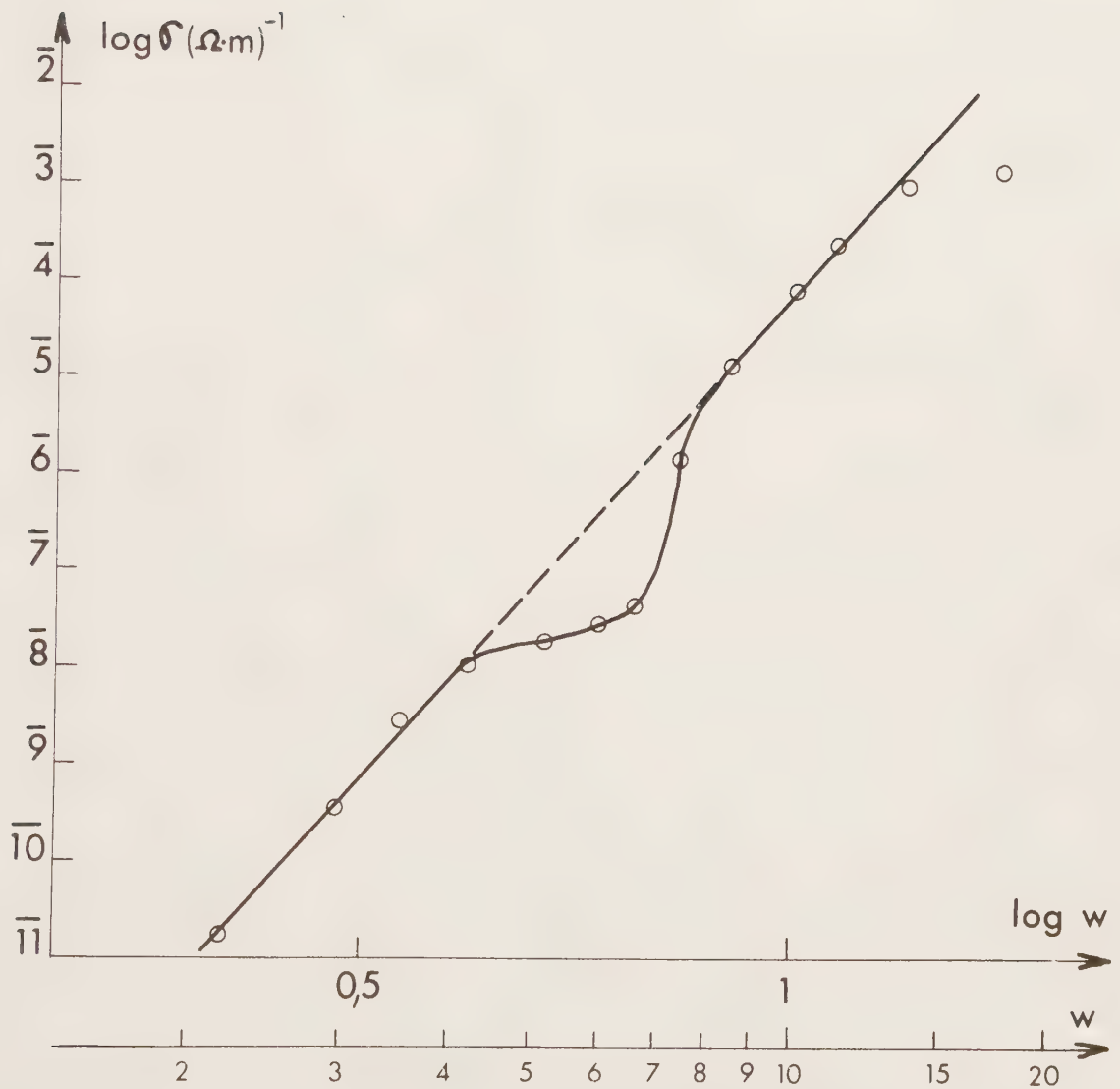


Figure IV M 5 - Montmorillonite : variation de la conductivité électrique σ en courant continu en fonction de la teneur en eau w . Représentation $\log \sigma = f(\log w)$.

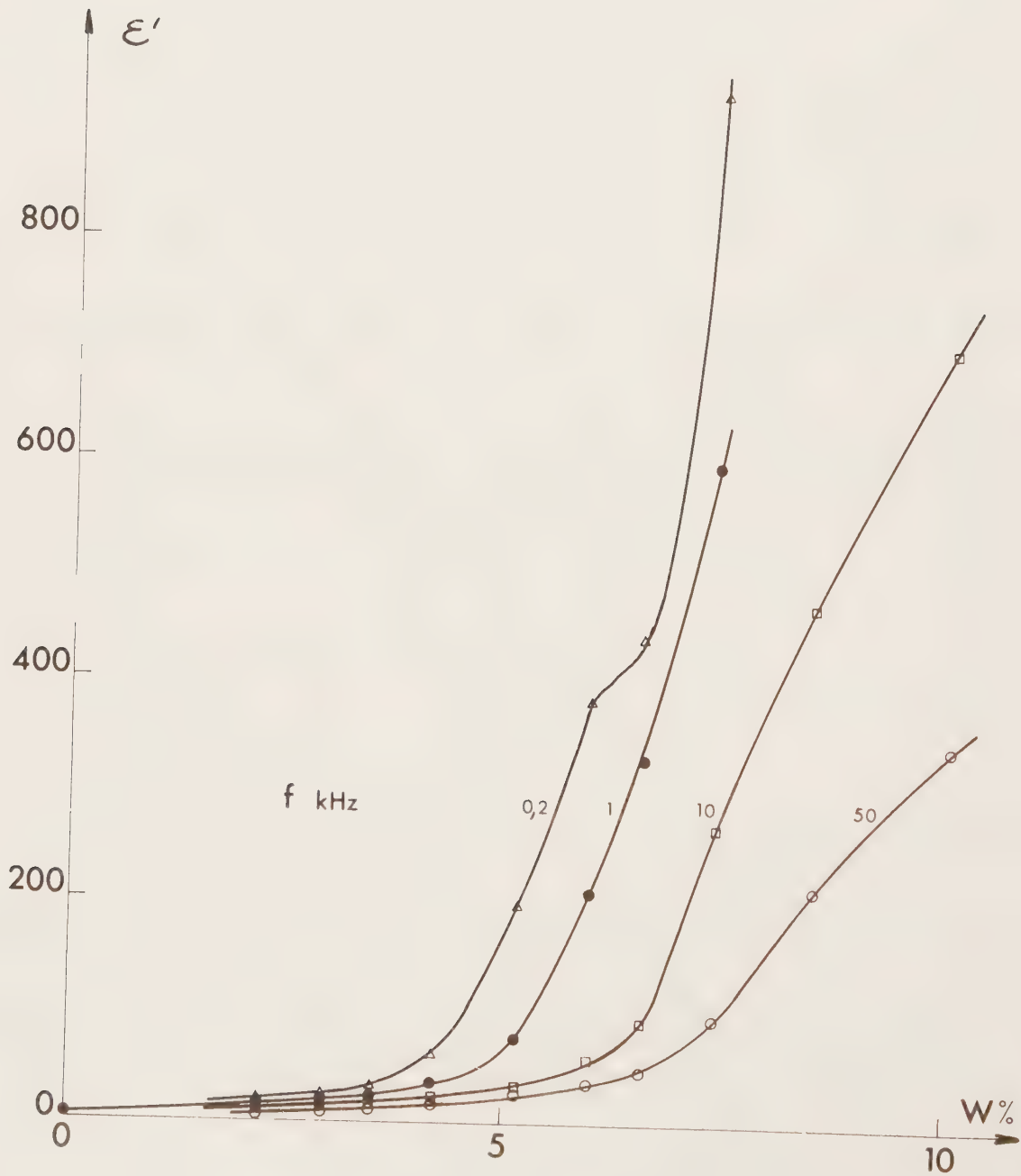


Figure IV M 6 - Montmorillonite : variation de ϵ' (partie réelle de la permittivité complexe) en fonction de la teneur en eau w pour 4 fréquences du courant.

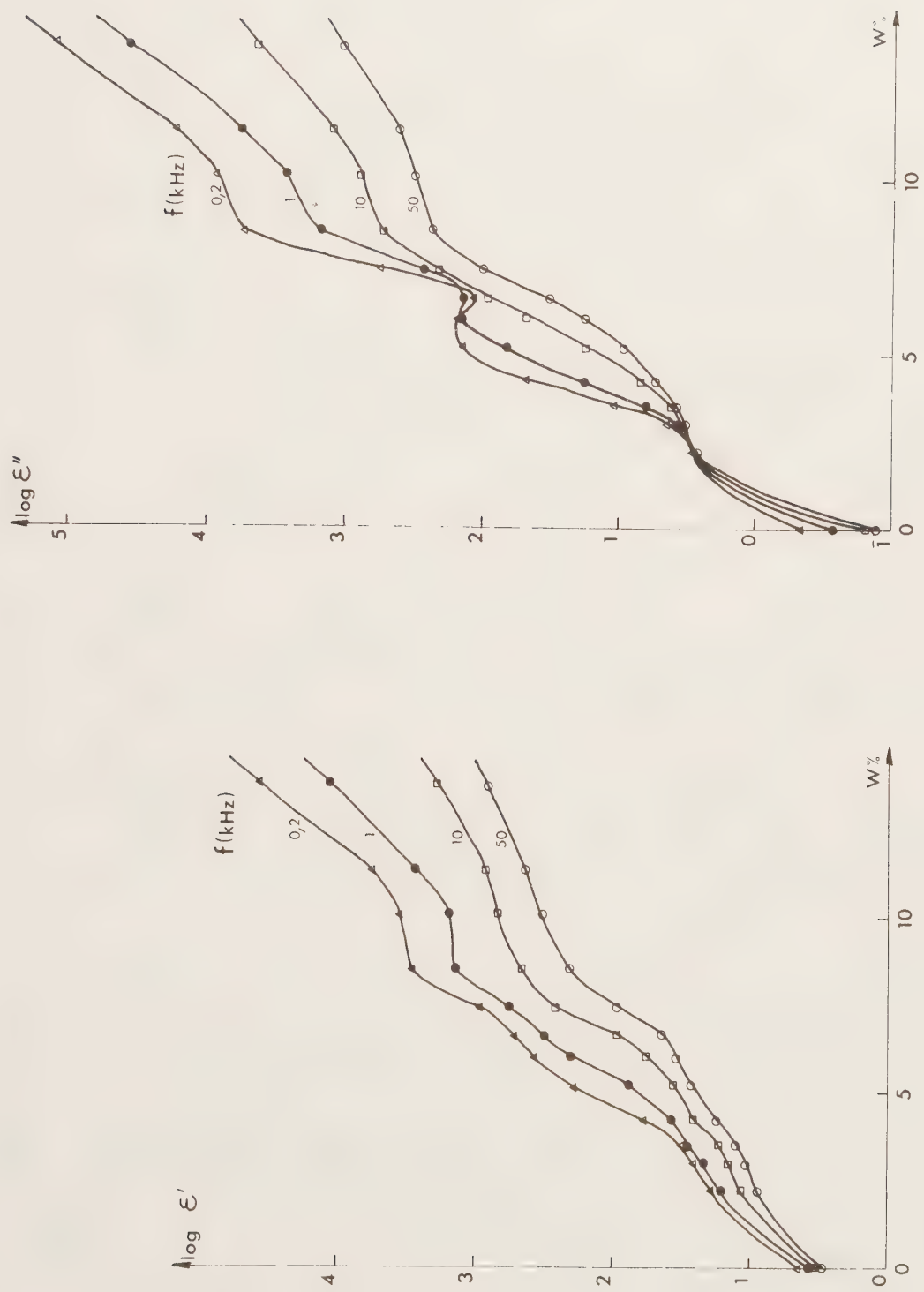


Figure IV M 7 - Montmorillonite : variation de $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon''$ en fonction de la teneur en eau w pour les fréquences indiquées du courant.

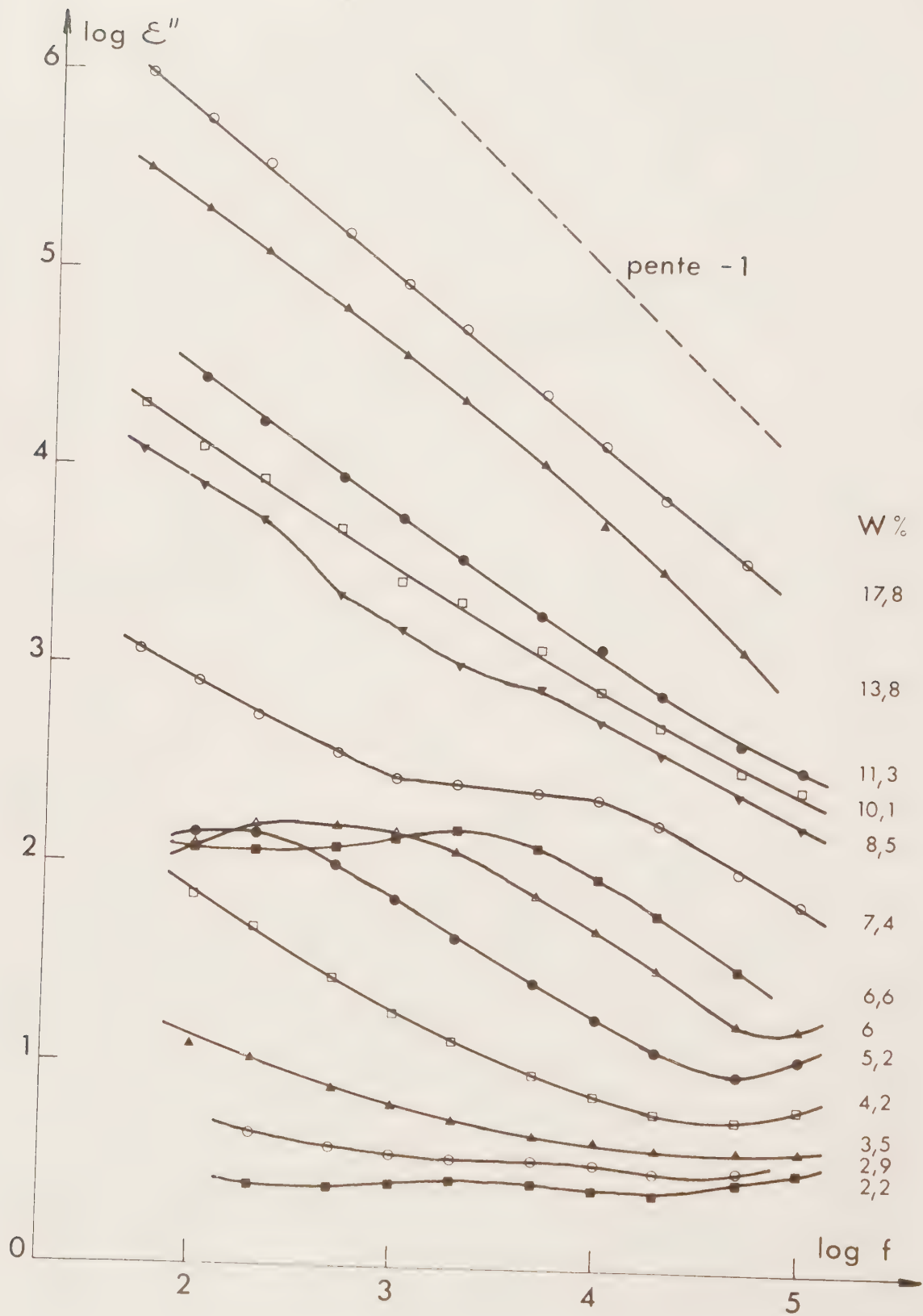


Figure IV M 8 - Montmorillonite : variation de $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$ pour les teneurs en eau indiquées.

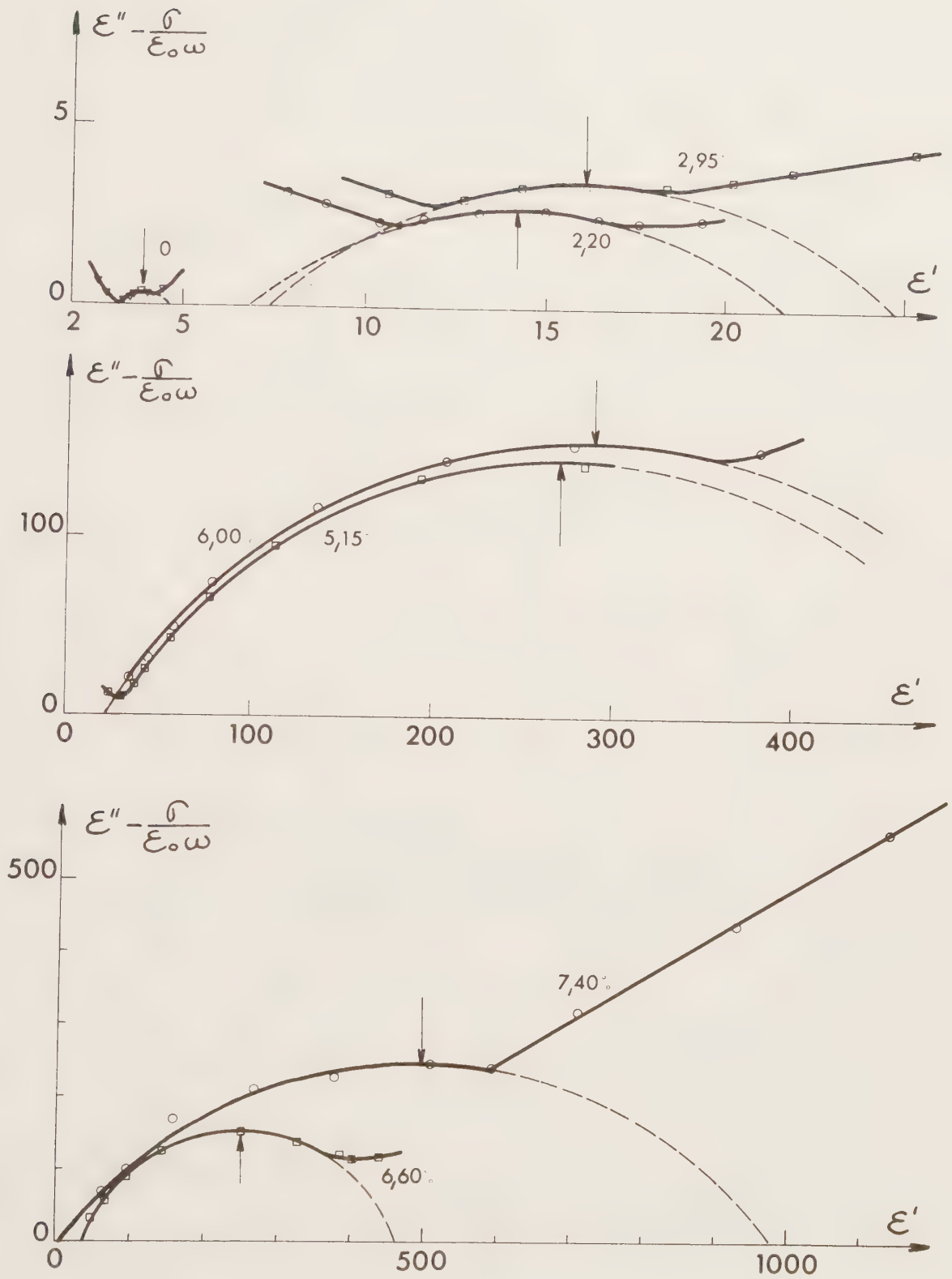


Figure IV M 9 - Montmorillonite : représentation de COLE-COLE de l'absorption de relaxation pour diverses teneurs en eau w - les fréquences caractéristiques sont indiquées par une flèche.

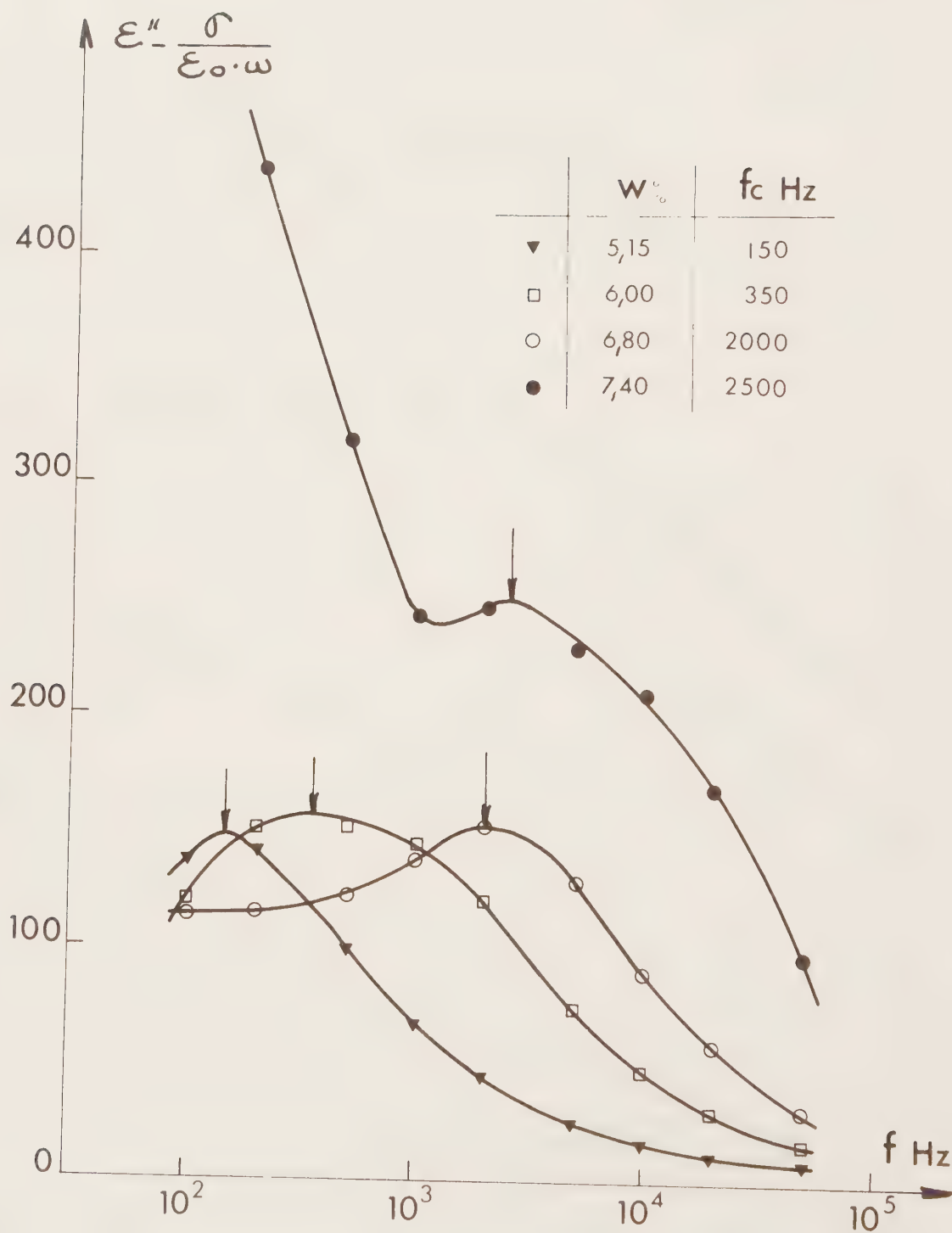


Figure IV M 10 - Montmorillonite : représentation des pertes par absorption en fonction de la fréquence du courant pour les teneurs en eau indiquées.

2ème domaine : Au-delà de $w = 7 \%$, la valeur calculée de $\epsilon''_c = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$

devient très rapidement égale à la valeur globale ϵ'' mesurée.

La figure IV M 8 en atteste, où l'on constate vers ces teneurs en eau, une pente voisine de -1 .

On peut en déduire qu'il s'agit principalement d'une conductivité par porteurs libres : ions compensateurs de charge mais surtout protons ((45)) provenant d'une dissociation importante de l'eau adsorbée.

La diminution rapide de ϵ' et ϵ'' lorsque la fréquence augmente, d'autant plus prononcée que la teneur en eau est importante, étaye notre raisonnement sur la conductivité par porteurs libres ((67)).

L'évaluation du rapport des coefficients C et K , caractérisant la mobilité de l'eau adsorbée, pour une teneur en eau $w > 11 \%$ est exprimée ci-dessous.

f (kHz)	C	K	C/K
0,2	0,82	0,75	1,10
1	0,70	0,60	1,15
10	0,51	0,37	1,38
50	0,38	0,27	1,40

On peut donc conclure à une mobilité importante de l'eau, ce qui est en accord avec les valeurs calorimétriques mesurées.

En conclusion, l'interprétation des mesures électriques confirme le processus d'hydratation suggéré à partir des données calorimétriques et gravimétriques.

4ème PARTIE

S E P I O L I T E

1 - Caractéristiques des échantillons.

Densité sèche $\gamma_d = 0,80$
Epaisseur de l'échantillon soumis aux mesures électriques
 $e = 2,60 \text{ mm}$
Capacité à vide du condensateur $C_o = 0,41 \text{ pF}$

2 - Données gravimétriques.

- Les isothermes d'adsorption d'eau à 25° C sont représentées figure IV S 1

On remarque que si l'isotherme du couplage calorimétrique est, en début et en fin d'adsorption, en-dessous de celle du couplage électrique; pour des valeurs de P/p_o comprises entre 0,12 et 0,40, elle se trouve en-dessus.

- L'application de la théorie B.E.T. conduit à la représentation de la figure IV S 2. On observe que la partie linéaire de la transformée B.E.T., donc le domaine de validité de cette théorie, est limitée à l'intervalle $0,05 < P/p_o < 0,20$, domaine réduit par rapport à celui couramment observé.

On a néanmoins tiré les valeurs caractéristiques :

	Unités	Valeurs
Masse de la monocouche w	m_2	8,65
Surface S	m^2/g	304
Constante C		37
Energie E_1	kcal/mole	12,66

Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à basse température

$S = 294 \text{ m}^2/g$

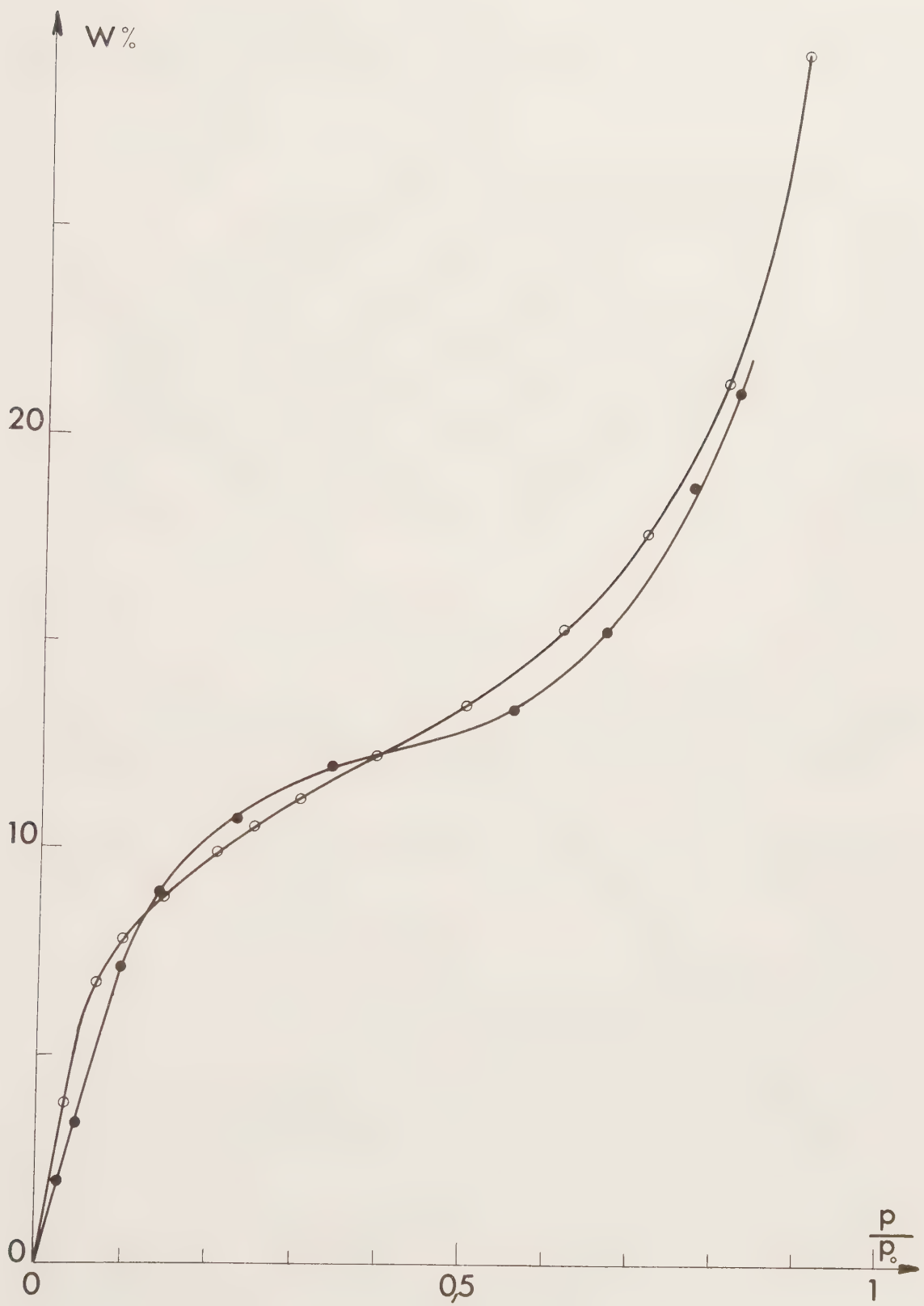


Figure IV S 1 - Isothermes d'adsorption d'eau sur sépiolite à 25° C.

Cercles blancs : montage électrique

Cercles noirs : montage calorimétrique

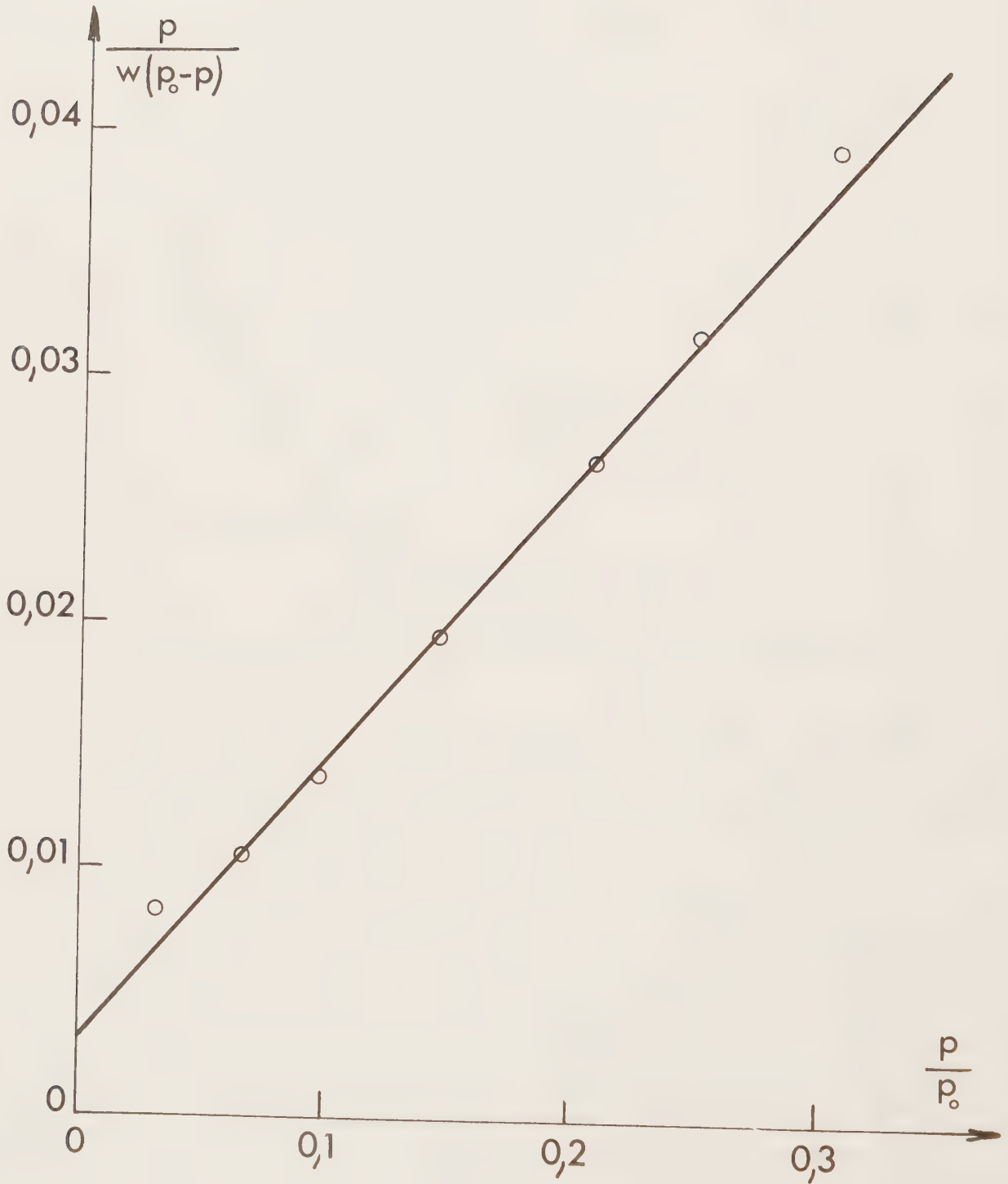
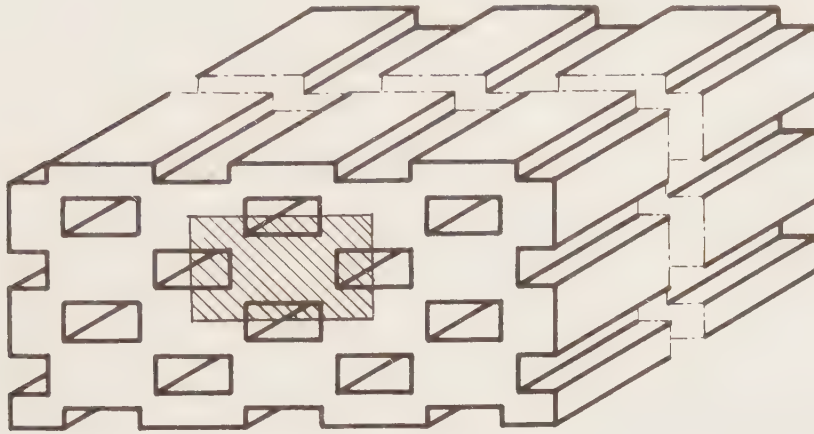


Figure IV S 2 - Transformée B.E.T. pour l'adsorption d'eau sur sépiolite à 25° C.

L'échec relatif dans l'application de la théorie B.E.T. peut s'expliquer ainsi : la sépiolite est constituée de fibres allongées (cf. chap. III) dont la coupe présente une structure en "brique creuse" ((68)) ((69)).



Partie hachurée : maille élémentaire

Une telle géométrie des fibres implique donc deux types de la surface d'adsorption : l'une périphérique où vraisemblablement, au fur et à mesure de l'hydratation, plusieurs couches d'eau pourront s'adsorber ; l'autre interne, constituée de pores d'environ $10,6 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$ ((70)), où l'adsorption sera limitée à un nombre fini de couches.

Cette géométrie à double surface correspond précisément aux hypothèses formulées par DELLYES, aussi avons-nous utilisé sa méthode pour déterminer une surface externe et une surface interne.

La représentation graphique de

$$\log \left\{ w_m - \frac{w(1-x)[1+(C-1)x]}{Cx} \right\} = \log w_{mi} - n \log x$$

dans laquelle w_m est la masse adsorbée de la monocouche (déterminée par application de la théorie B.E.T.) ; w_{mi} , celle de la masse de la monocouche adsorbée sur la surface interne (où le nombre de couches adsorbées est limité à n), conduit aux valeurs suivantes (fig. IV S 3 a)

$$w_{mi} = 6,95 \%$$

$$n = 2$$

La limite, quand $n \rightarrow 1$, de $Y = \frac{w(1-x)[1+(C-1)x]}{Cx}$

conduit à la valeur de $w_{me} = 1,50 \%$ (fig. IV S 3 b)

w_e peut alors être calculée pour chaque x ; par soustraction de ces termes aux quantités w adsorbées, on atteint les valeurs successives de w_i qui doivent linéariser l'équation de DELLYES (figure IV S 4).

La pente et l'ordonnée à l'origine permettant la définition plus précise des quantités w_{mi} et C , on obtient, pour $n = 2$ et $w_{me} = 1,50 \%$.

$$w_{mi} = 7,30 \%$$

$$C = 41,5$$

En résumé, les valeurs suivantes sont déterminées :

$$w_{mi} = 7,30 \% \text{ correspondant à } S_i = 256,2 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$w_{me} = 1,50 \% \quad " \quad \text{à } S_e = 52,7 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$w_m = 8,80 \% \quad " \quad \text{à } S = 308,9 \text{ m}^2/\text{g}$$

Ces valeurs sont à rapprocher de celles obtenues par DELON ((70)) au cours de l'étude de l'adsorption d'azote à basse température ((77° K)) sur le même minéral désorbé pendant 40 h à 105° C sous vide de 10^{-3} torr.

Les résultats conduisaient aux valeurs suivantes :

Surface interne 339,5 m²/g ; adsorption limitée à 1,62 couche

Surface totale 377,1 m²/g

Or, si l'on admet que pour l'azote, l'encombrement d'une molécule adsorbée est 16,2 Å² et l'épaisseur statistique d'une couche d'azote 3,54 Å ((71)) ((72)), alors que pour l'eau les valeurs de ces grandeurs sont respectivement 10,5 Å² et 2,8 Å ((50)), on peut conclure à l'accord relatif des deux expérimentations qui ont abouti aux valeurs du nombre de couches adsorbées sur la surface interne : $n = 1,62$ pour l'azote et $n = 2$ pour l'eau.

Malgré cette convergence des résultats, la question du mode d'empilement des molécules demeure : en effet, l'épaisseur de 1,62 couche d'azote est de 5,73 Å, celle de deux couches d'eau de 5,6 Å, valeurs qui correspondent à la largeur des canaux constitutifs des fibres de sépiolite.

Ainsi, la surface interne déterminée ne serait que la moitié de la surface latérale interne développée des canaux.

3 - Données calorimétriques.

La courbe calorimétrique (figure IV S 5) présente un minimum de 13,5 kcal/mole vers 5 %, suivi d'un maximum de 21 kcal/mole vers 11,6 %, puis d'une décroissance prononcée : on mesure alors une chaleur d'adsorption proche de la chaleur de liquéfaction de l'eau au-delà de la valeur $w = 23 \%$.

Interprétation :

Selon KISELEV ((74)) et LAFFITTE et ROUQUEROL ((73)) l'adsorption dans des pores de dimensions moléculaires s'accompagne d'un accroissement de la chaleur dégagée ; cette dernière peut être presque doublée aux faibles taux de recouvrement.

Par ailleurs, KISELEV ((75)) a mis en évidence deux phénomènes qui apparaissent vers la fin du remplissage d'un pore, lorsque l'on approche de la saturation.

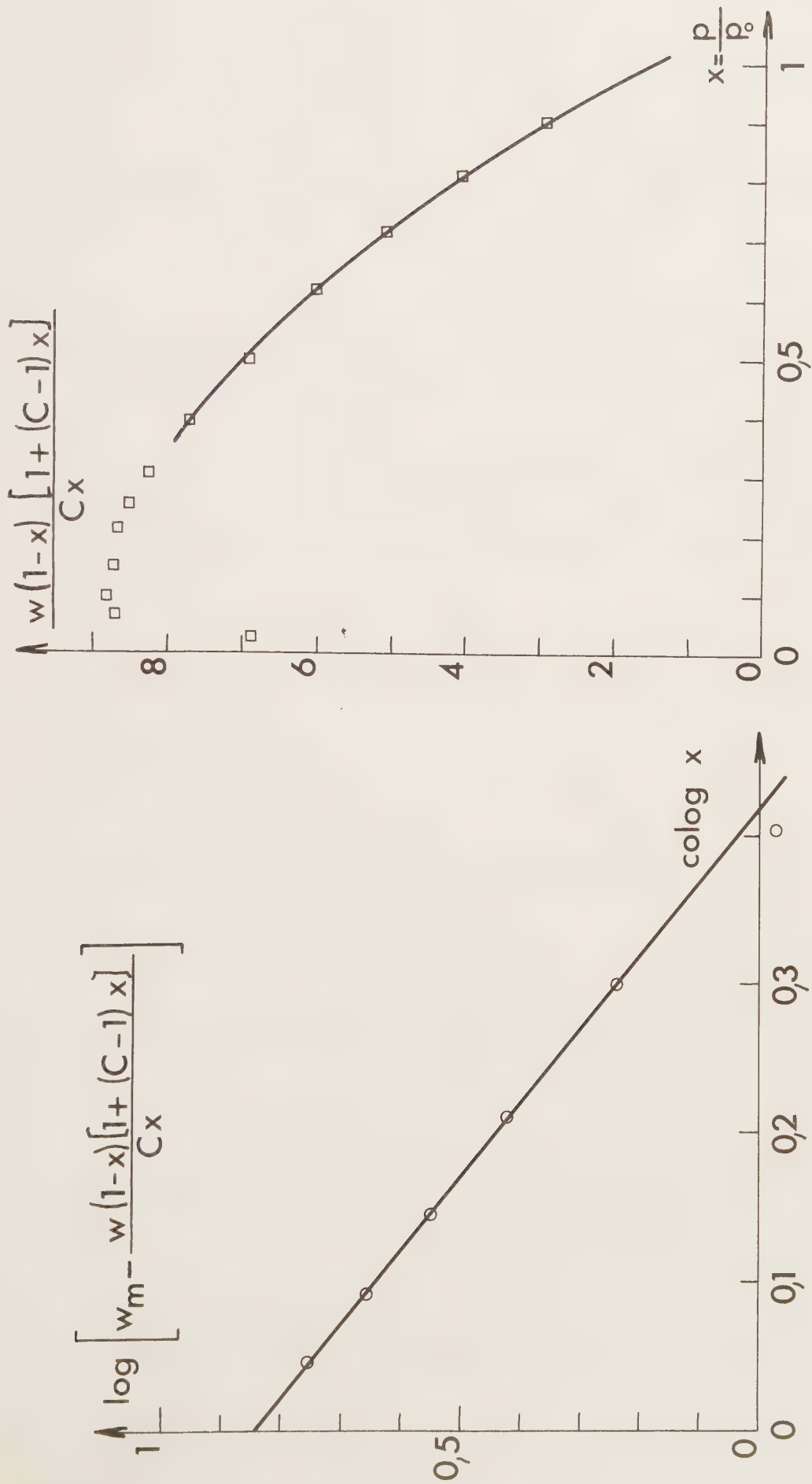


Figure IV S 3 - Sépiolite : Méthode DELLYES

a - Détermination de w_m et n .b - Détermination de w_m .

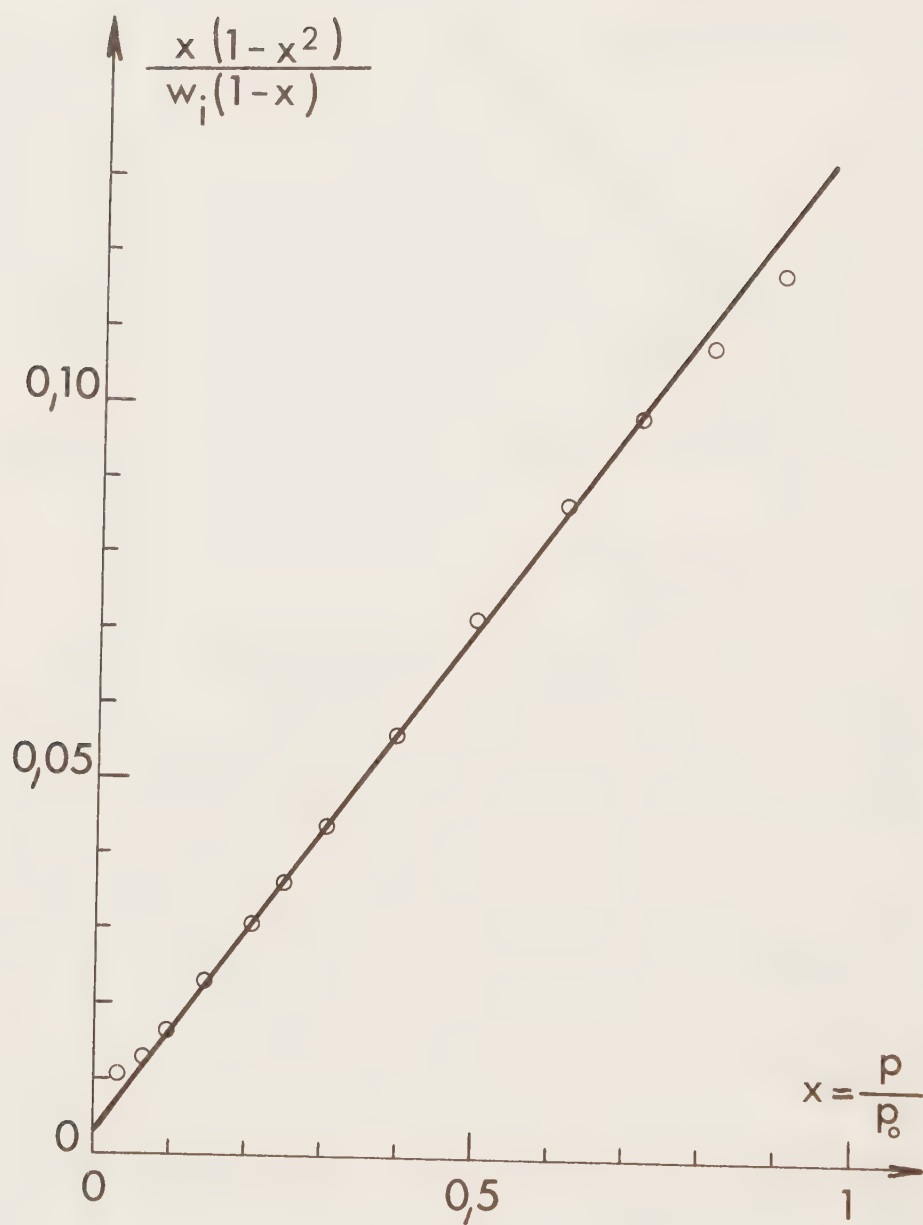


Figure IV S 4 - Sépiolite : linéarisation de l'équation de DELLYES sur w_{mi} .

- la disparition du film adsorbé qui laisse place à un film liquide expansé, lié par ménisque concave à l'extrémité du pore.

- puis la compression de ce liquide jusqu'à la pression hydrostatique normale.

Ces deux phénomènes, et principalement le second qui ne s'accompagne que d'une légère variation des quantités adsorbées, mettent en jeu des dégagements d'énergie importants. Ils correspondent alors à un maximum marqué sur les courbes calorimétriques.

La figure IV S 5 confirme ces données :

Au début de l'adsorption, l'énergie est très forte (environ 21 kcal/mole) traduisant l'adsorption dans les canaux des fibres de sépiolite. On pourra également admettre qu'il y a une certaine hétérogénéité de surface (principalement de la surface externe) qui fait que l'eau s'adsorbe en premier lieu sur les sites les plus énergétiques.

La valeur de P/P_0 croissant, le film d'eau adsorbé dans les canaux devient proche de l'état liquide, un mécanisme de condensation capillaire se développe alors et se traduit par un maximum étalé. La valeur de 21 kcal/mole est atteinte pour une teneur en eau de 11,5 % : cette valeur s'inscrit entre celle correspondant à la monocouche sur la surface interne ($w = 7,3\%$) et celle qui correspond au remplissage complet des canaux (respectivement 14,6 % pour la surface interne et 17,6 % pour la surface totale).

Au-delà de la valeur $w = 17,6\%$, pour laquelle la chaleur d'adsorption est encore de 14,5 kcal/mole, la formation de couches multimoléculaires sur la surface externe se traduit par une décroissance de la chaleur d'adsorption qui tend alors vers 10,5 kcal/mole, valeur qui correspond à la liquéfaction de l'eau.

4 - Données électriques.

A - courant continu :

On a représenté figure IV S 6 $\log \sigma$ en fonction de $w\%$. On remarque que entre $w = 7\%$ et $w = 13,5\%$, la variation est linéaire suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp. (A \cdot w) \quad \text{avec } A = 1,61 \quad \sigma_0 = 3 \cdot 10^{-15} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

B - courant alternatif :

a-. Variations de ϵ' en fonction de w .

La figure IV S 7 représente ces variations :

On peut déterminer deux domaines pour lesquels les variations relatives sont différentes : pour $w < 9\%$, la croissance de ϵ' est faible en fonction de w , alors que pour $w > 9\%$, l'augmentation de ϵ' est plus rapide.

Ce phénomène est d'ailleurs d'autant plus marqué que la fréquence du courant est plus faible.

On peut donc conclure que l'eau adsorbée ne présente pas les mêmes propriétés avant et après cette valeur de teneur en eau $w = 9\%$.

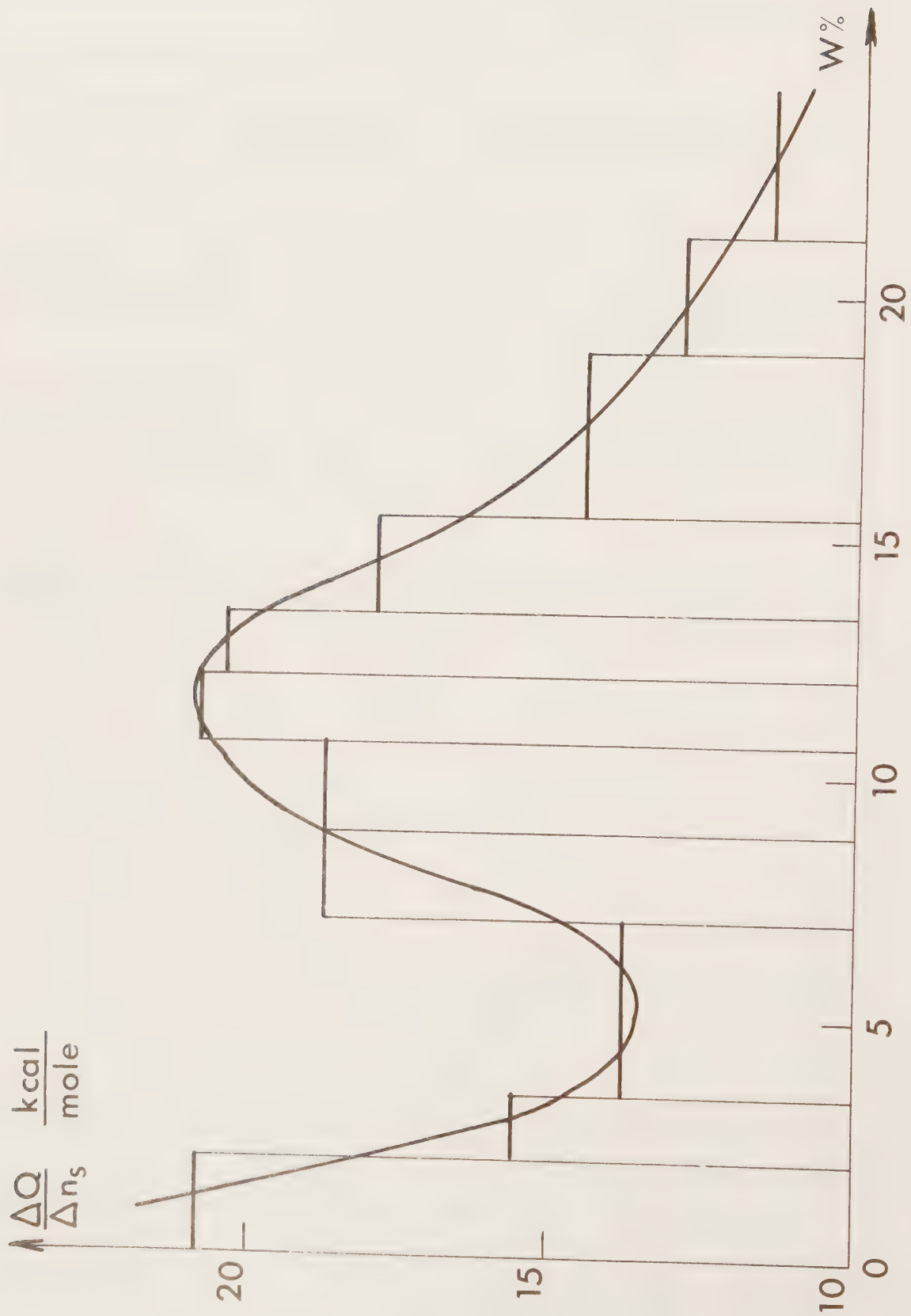


Figure IV S 5 - Chaleurs d'adsorption d'eau sur sépiolite à 25° C

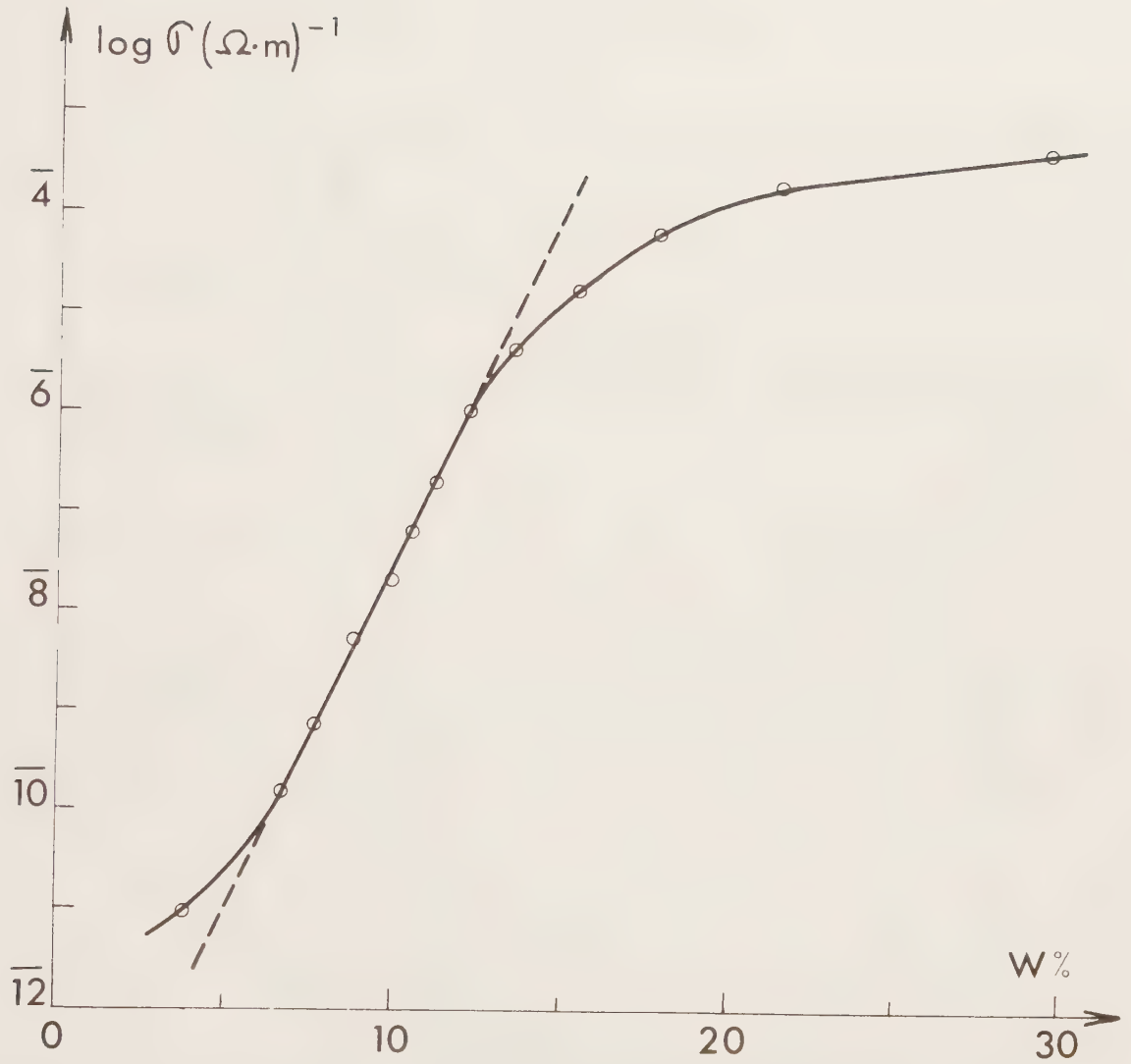


Figure IV S 6 - Sépiolite : Variation de la conductivité électrique σ en courant continu en fonction de la teneur en eau w .

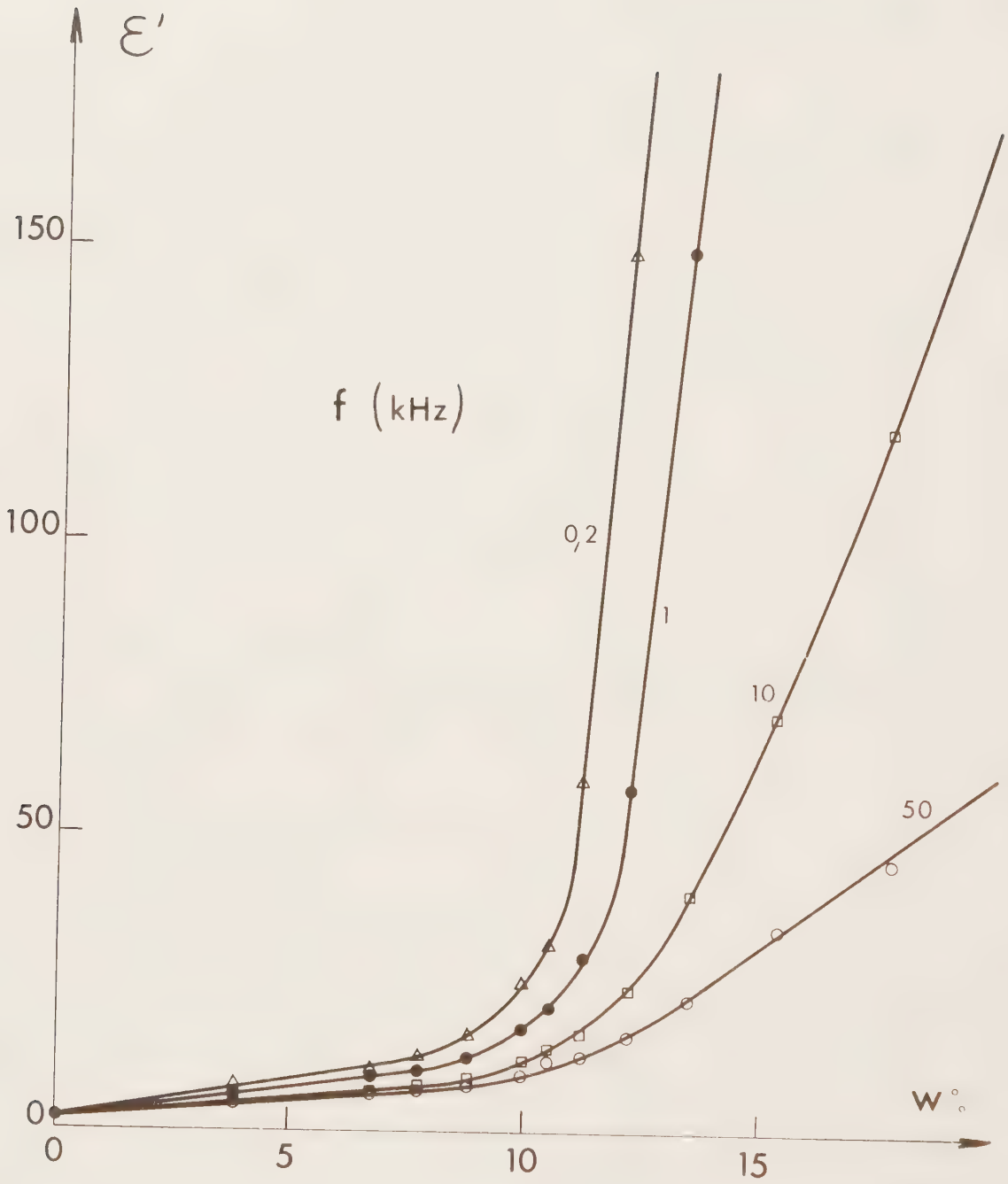


Figure IV S 7 - Sépiolite : variation de ϵ' (partie réelle de la permittivité complexe) en fonction de la teneur en eau pour les fréquences indiquées du courant.

La lente croissance de ϵ' est attribuée par KUROSAKI ((36)) à une eau liée très rigidement à l'adsorbat ; ce pourrait donc être l'eau adsorbée à l'intérieur des canaux. Au-delà de $w = 9\%$ l'augmentation rapide de ϵ' avec w serait due à une eau présentant un degré de liberté de rotation plus élevé. Or, par calorimétrie, on a mis en évidence un phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des canaux, qui se traduit par une plus grande mobilité de l'eau.

Ces deux domaines de mobilité de l'eau confirment bien l'existence d'une condensation dans les canaux.

b-. La figure IV S 9 représente les variations de $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$, aux divers taux d'hydratation.

Pour des teneurs en eau de 3,8 % et 6,7 %, ces courbes présentent une concavité tournées vers les faibles valeurs de ϵ'' ; il faut alors s'attendre à ce que, dans ce domaine, les pertes aient pour origine un phénomène de relaxation.

Pour des teneurs en eau supérieures, la pente des courbes augmente progressivement pour atteindre la valeur -1 à $w = 17,8\%$. Comme dans les cas précédemment étudiés, cette pente est d'autant plus proche de -1 que les fréquences sont plus faibles : les pertes ont alors pour origine la conduction.

c-. Les représentations de $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon''$ en fonction de w font l'objet des figures IV S 8 a et b.

L'interprétation de ces variations peut se faire de la façon suivante :

1 - jusqu'à $w = 9\%$, ϵ' croît faiblement ; dans le même intervalle, ϵ'' croît lui aussi lentement. D'autre part, l'analyse des valeurs de ϵ'' montre que la contribution des pertes par conductivité est faible. On observe alors dans le plan de COLE-COLE (figure IV S 10) des représentations en arcs de cercle de ϵ'' en fonction de ϵ' , pour lesquels la fréquence critique va en augmentant comme indiqué ci-après.

w (%)	f_c (Hz)
3,8	700
6,7	4 000

Ce phénomène, analogue à celui déjà observé avec la montmorillonite, traduit une augmentation de la mobilité des charges vibrantes ; ces dernières pourraient être les hydroxyles du réseau silicaté.

Ce résultat est en accord avec les mesures calorimétriques qui présentent une décroissance de la chaleur d'adsorption jusque vers $w = 6\%$.

2 - A partir de $w = 9\%$ et jusqu'à la valeur de $w = 14\%$, la croissance de ϵ' est plus rapide, ce qui traduit une polarisation plus grande du complexe eau adsorbée-sépiolite. Il découle de cela une augmentation du degré de liberté de la phase adsorbée qui pourrait être due au début de la condensation capillaire dans les canaux, comme les mesures calorimétriques le laissent prévoir.

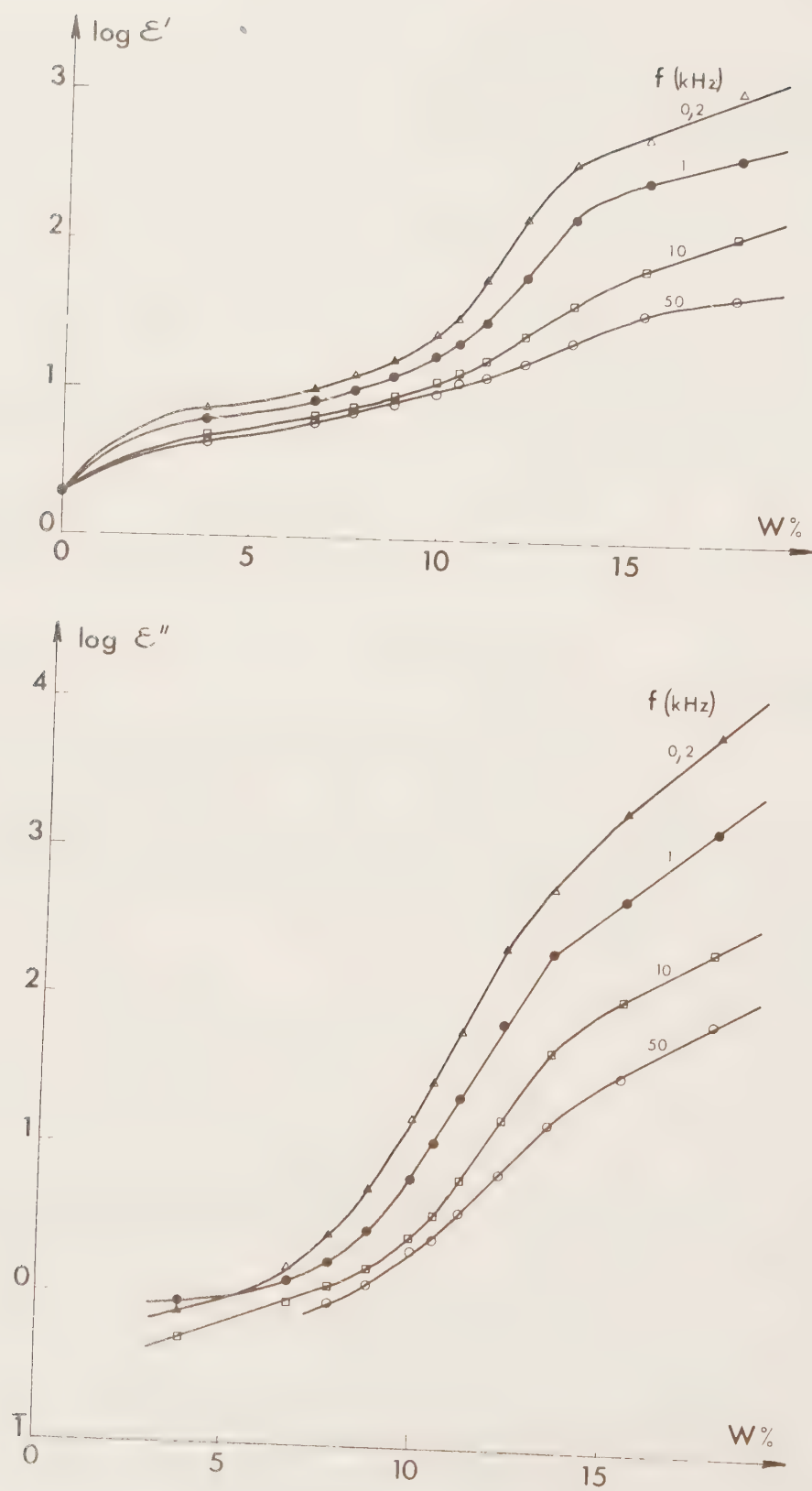


Figure IV S 8 - Sépiolite : variation de $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon''$ en fonction de la teneur en eau w pour les fréquences indiquées du courant.

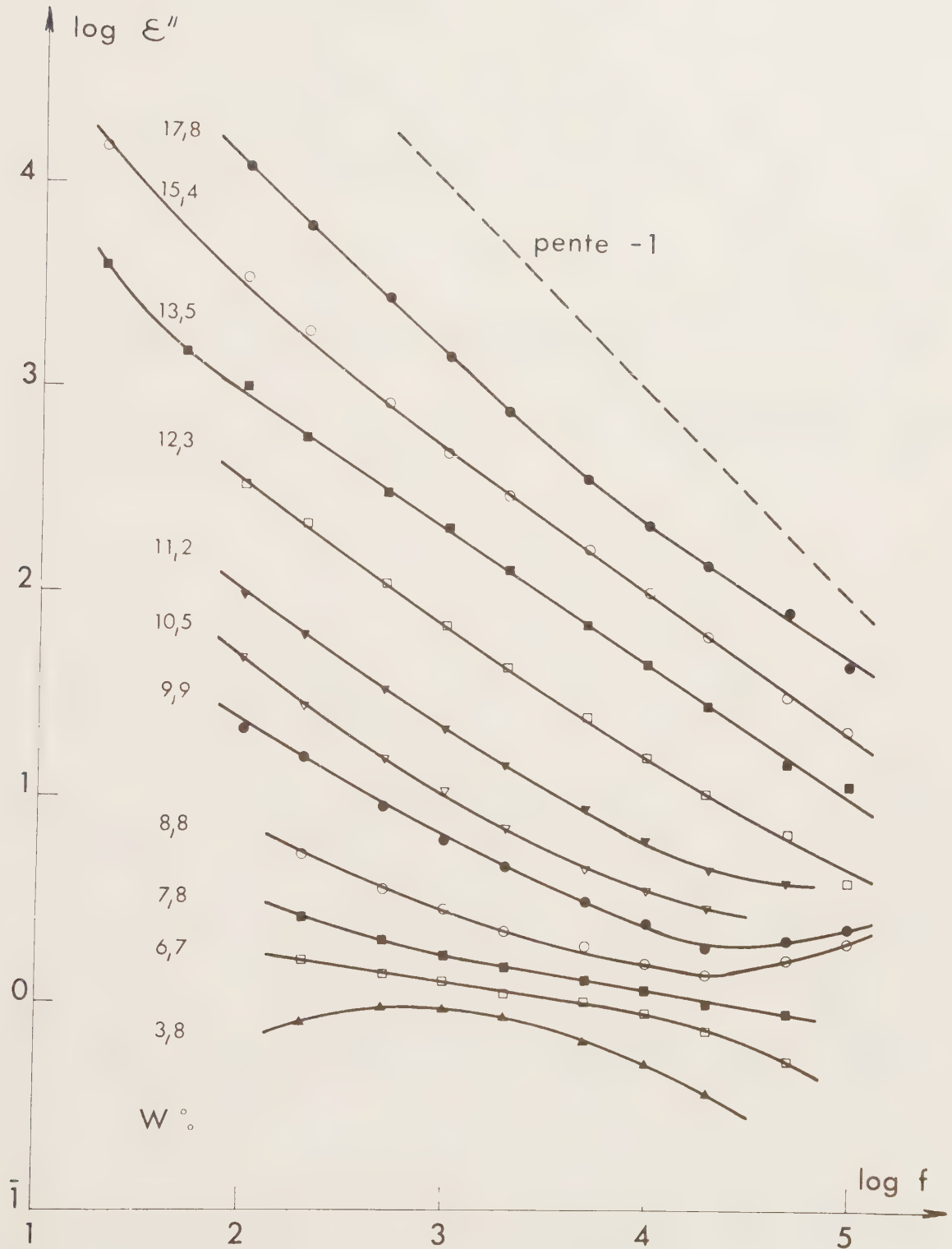


Figure IV S 9 - Sépiolite : variation de $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$ pour les teneurs en eau indiquées.

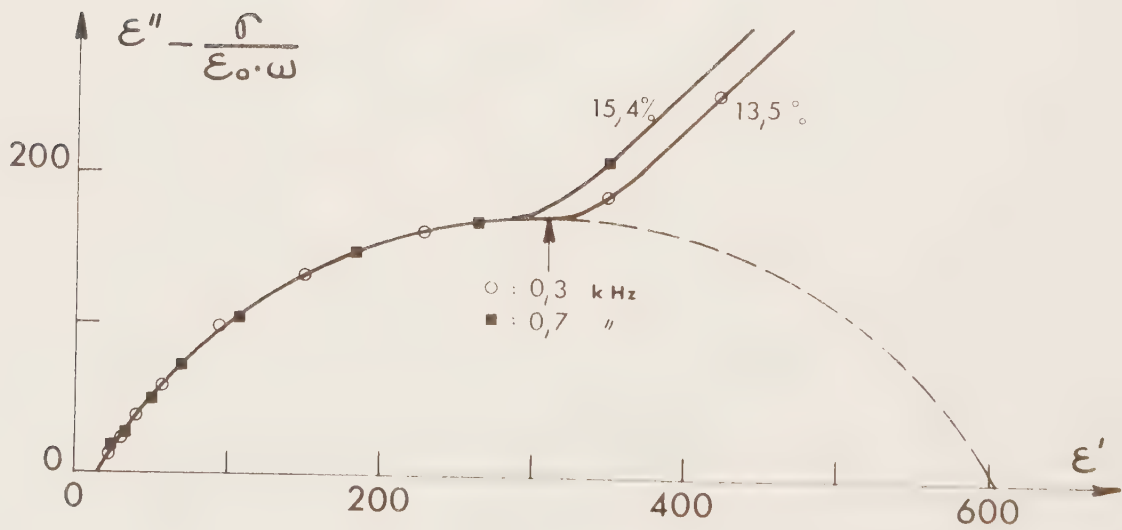
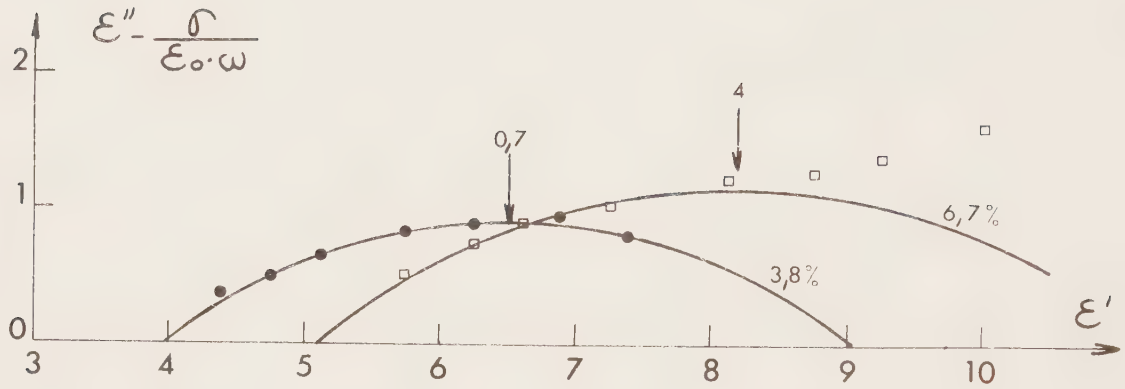


Figure IV S 10 - Sépiolite : représentation de COLE-COLE de l'absorption de relaxation pour diverses teneurs en eau - les fréquences caractéristiques (en kHz) sont indiquées par une flèche.

Toutefois, dans cet intervalle, ϵ'' croît rapidement. Nous verrons plus loin, dans la partie consacrée à l'attapulgit, que pour cette autre argile fibreuse, ϵ'' décroît, phénomène analogue à celui déjà observé par certains auteurs lors d'adsorption d'eau sur alumine ((77)) ((78)) ((79)).

Aussi en référence à ces observations, pensons-nous que les valeurs de ϵ'' mesurées dans le cas de la sépiolite résultent de l'addition de deux phénomènes distincts : d'une part la condensation dans les pores des fibres, et d'autre part l'adsorption sur la surface externe des fibres. C'est cette dernière qui serait responsable des fortes augmentations de ϵ'' en fonction de la teneur en eau, et qui masquerait le phénomène dû à la condensation de l'eau dans les canaux.

3 - Au-delà de $w = 14\%$, les valeurs de $\epsilon''_c = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$ deviennent, aux

basses fréquences, proches de celles de ϵ'' mesurées ; ce phénomène est caractéristique d'une conductivité par porteurs libres, vraisemblablement les protons issus de la dissociation de l'eau adsorbée sur les surfaces externes.

Nous avons alors essayé de déduire la mobilité par évaluation des coefficients C et K ; les valeurs obtenues sont les suivantes :

f (Hz)	C	K	C/K
200	0,48	0,23	2,10
1000	0,46	0,152	3
10000	0,295	0,183	1,60
50000	0,295	0,102	2,83

Ces valeurs sont très dispersées mais dénotent néanmoins une assez faible mobilité de l'eau adsorbée comme en témoigne la valeur encore élevée de la chaleur d'adsorption (de l'ordre de 15 kcal).

La représentation dans le plan de COLE-COLE des valeurs de ϵ'' a en fonction de ϵ' donne pour les teneurs en eau de 13,5 % et 15,4 %, une amorce d'un même cercle (fig. IV S 10). Cette manifestation est assez surprenante et nous ne pouvons pas en proposer une explication.

En résumé, il n'y a pas de désaccord flagrant entre l'étude des propriétés électriques et l'interprétation basée sur la gravimétrie et la calorimétrie mais à elles seules, les mesures électriques sont indéchiffrables.

5ème PARTIE

A T T A P U L G I T E

1 - Caractéristiques des échantillons :

Densité sèche : $\gamma_d = 1,72$
Epa isseur de l'échantillon soumis aux mesures électriques :
 $e = 2,18 \text{ mm}$
Capacité à vide du condensateur $C_o = 0,47 \text{ pF}$.

2 - Données gravimétriques.

Les isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sont représentées figure IV A 1.

Comme dans les autres cas, l'isotherme du montage calorimétrique est en-dessous de celle du montage électrique.

A - Méthode B.E.T.

Sur les mesures gravimétriques du couplage électrique, on a appliqué la théorie B.E.T. ; la transformée est représentée figure IV A 2.

On observe une assez bonne linéarité dans le domaine $0,03 \leq P/P_o \leq 0,3$: les valeurs déduites de ces résultats sont les suivantes :

	SYMBOIE	UNITES	VALEURS
Masse de la monocouche :	w_m	%	5,54
Surface spécifique :	S	m2/g	194
Constante	C		32,8
Energie :	E_1	kcal/mole	12,58

La surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à basse température est :
134 m2/g.

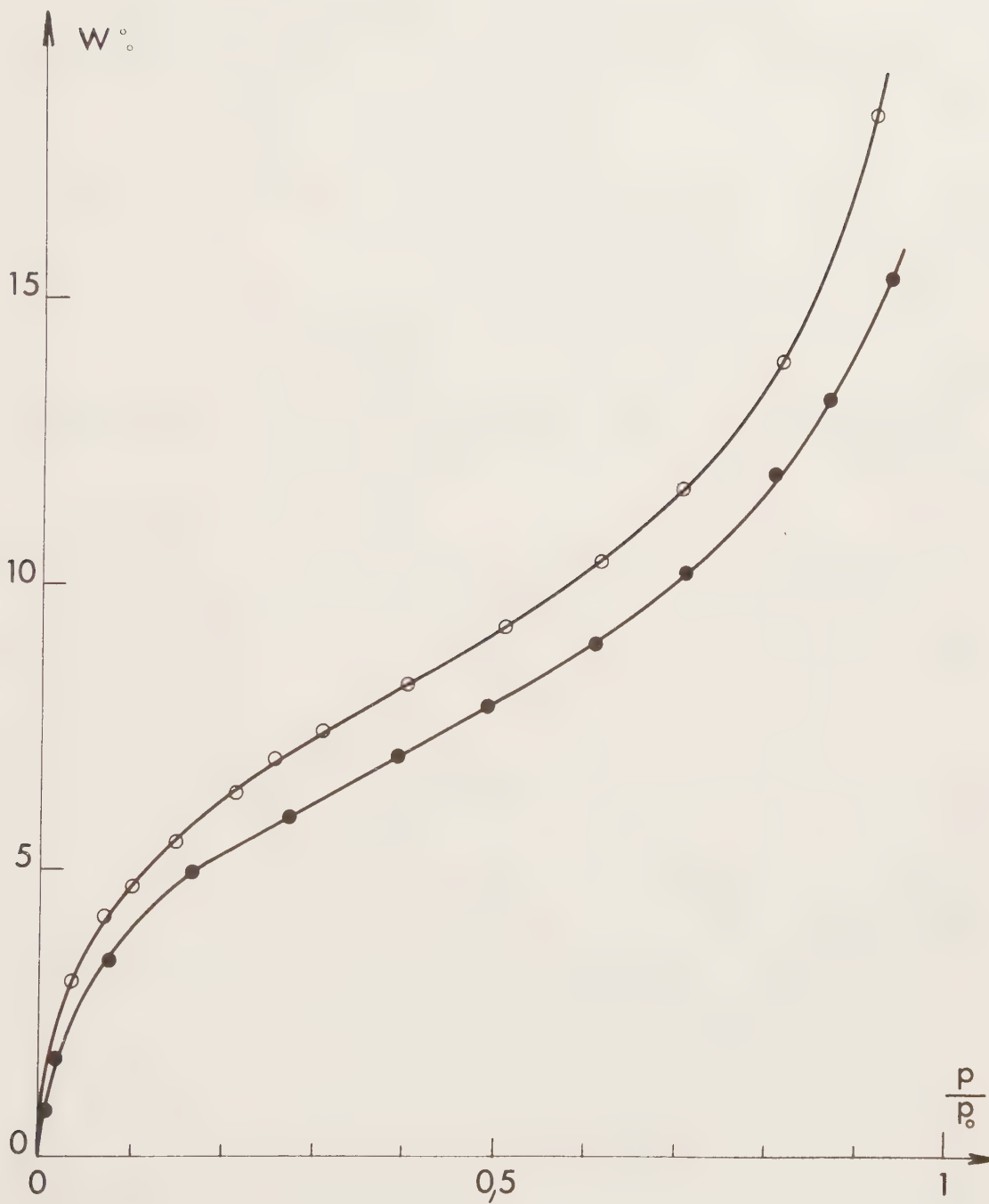


Figure IV A 1 - Isothermes d'adsorption d'eau sur attapulgite à 25° C.

Cercles blancs : montage électrique.

Cercles noirs : montage calorimétrique.

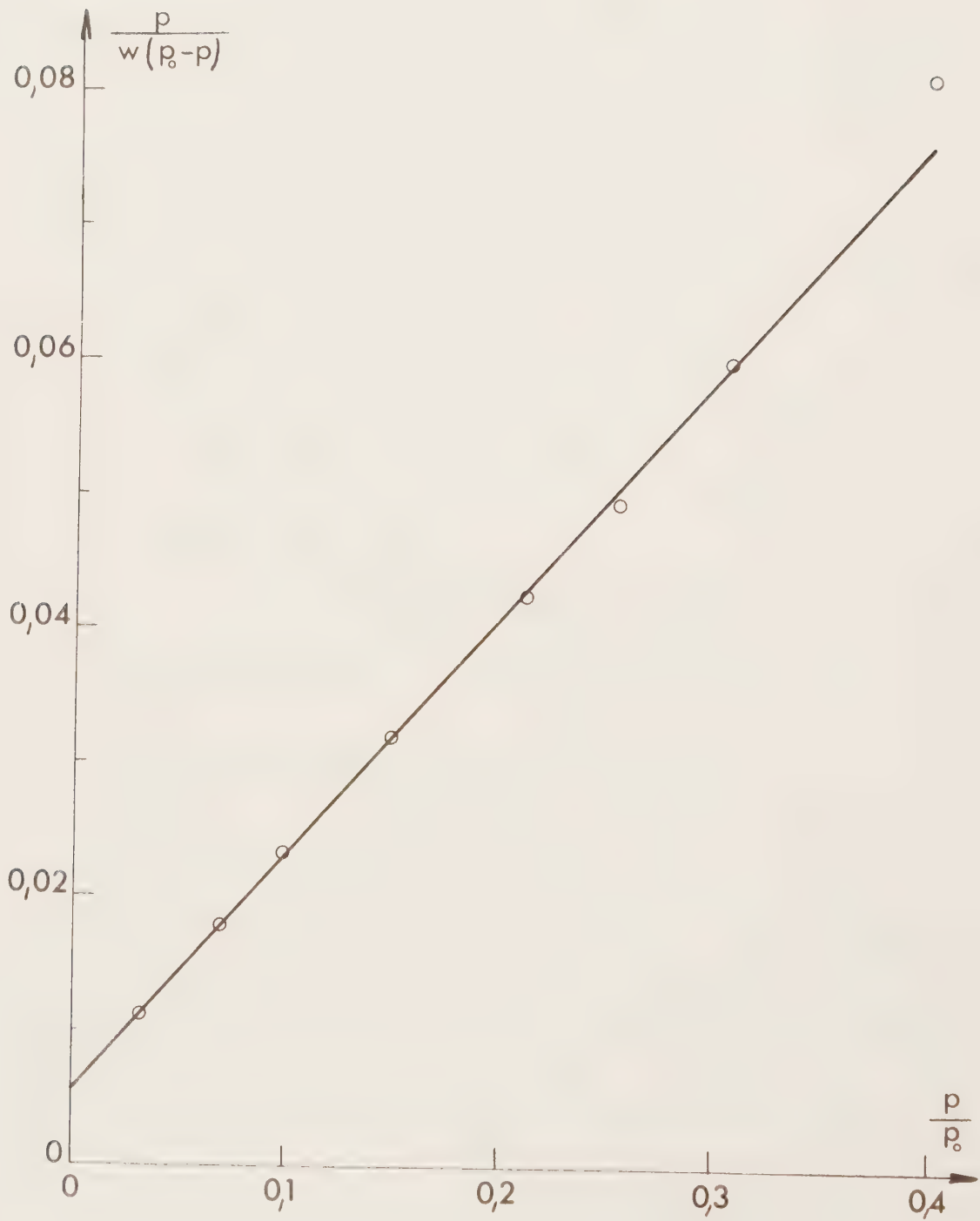


Figure IV A 2 - Transformée B.E.T. pour l'adsorption d'eau sur attapulgit à 25° C.

Le bon accord des mesures expérimentales avec l'application de la théorie B.E.T. devrait signifier que l'adsorption est multicouche sur toute la surface. Or, manifestement, il n'en est rien, l'attapulgit - comme la sépiolite - étant constituée de fibres allongées à l'intérieur desquelles se situent des canaux de dimensions encore plus petites que celles observées sur la sépiolite - La section de ces pores est d'environ :

$$- 7,6 \times 5,6 \text{ \AA}^2$$

Là aussi, comme dans le cas de la sépiolite, les fibres vont présenter 2 types de surfaces :

- l'une, interne, où le nombre de couches d'eau adsorbée sera limité,
- l'autre, périphérique, où l'adsorption sera multicouche.

L'obéissance à la loi B.E.T. semble être ici un artefact dû à une compensation des termes qui composent la valeur globale mesurée de prise de poids pour chaque pression relative.

Par ailleurs, la différence des valeurs de surface spécifique obtenues à l'azote et à l'eau traduit les deux faits suivants :

- canaux de faible section à l'intérieur desquels l'azote pénètre moins bien que l'eau,
- présence dans le minéral étudié, de montmorillonite dont la surface interne des feuillets est davantage accessible à l'eau qu'à l'azote.

B - Méthode DELLYES.

L'attapulgit présentant 2 types de surface, nous avons alors appliqué la méthode proposée par DELLYES ((11)) pour définir ces 2 surfaces.

La figure IV A 3 représente les 2 transformations graphiques qui permettent de définir :

- 1 - la masse w_{mi} de la monocouche adsorbée sur la surface interne et le nombre de couches n qui y sont adsorbées.

Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} w_{mi} &= 5,02 \% \\ n &= 2,59 \end{aligned}$$

- 2 - la valeur de la masse w_{me} de la monocouche adsorbée sur la surface externe, par obéissance à une loi parabolique.

On obtient :

$$w_{me} = 0,50 \%$$

A partir de ces résultats, l'équation proposée par DELLYES pour la surface interne doit être vérifiée ; c'est ce que l'on observe figure IV A 4. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette

droite définissent plus précisément w_{mi} et C trouvées ici égales à :

$$\begin{aligned} w_{mi} &= 5,00 \% \\ C &= 40,2 \\ \text{en ayant pris } w_{me} &= 0,50 \% \\ \text{et } n &= 2,60 \end{aligned}$$

Les résultats de l'application de cette méthode sont donc les suivants :

- $w_{mi} = 5 \%$ correspondant à Si = 175,5 m²/g
- $w_{me} = 0,5 \%$ " à Se = 17,5 m²/g
- $w_m = 5,5 \%$ " à S = 193 m²/g.

Le nombre de couches n adsorbées sur la surface interne est $n = 2,6$.

Cette dernière valeur paraît élevée si l'on considère que dans les pores de dimensions supérieures de la sépiolite, le résultat obtenu est de 2 couches.

Nous envisageons donc deux explications de ce résultat :

- les fibres de l'attapulгите ont une longueur plus faible que celles de la sépiolite : leur arrangement au cours du pastillage des échantillons sous une même pression, se fait de façon plus serrée comme en témoignent les densités apparentes observées :

- 1,72 pour l'attapulгите.
- 0,80 pour la sépiolite.

Il en résulte la création de pores texturaux dans l'échantillon, de dimensions bien supérieures aux pores structuraux des fibres, où le nombre de couches d'eau adsorbée sera limité à 5 ou 6 par exemple. Ainsi, la valeur $n = 2,6$ obtenue, correspondrait à une moyenne entre un nombre de couches adsorbées faible sur la surface interne et un nombre de couches plus important sur les parties de la surface externe en contact.

- La présence de montmorillonite peut également fausser le résultat - Cependant, nous pensons que dans ce cas, le nombre de couche devrait être inférieur à 2, puisque les distances interfeuillettes sont égales à l'épaisseur de 2 couches d'eau, en présence d'eau vapeur et jusqu'à une valeur de la pression relative $p/p_0 = 0,7$.

Seule sera retenue notre première explication que nous essaierons de vérifier par les autres techniques d'investigation.

Néanmoins, nous signalons également ici les valeurs obtenues :

par DELLYES ((11)) par adsorption d'azote sur une attapulгите inconnue.

par DELON et CASES ((76)) sur l'attapulгите de Mormoiron, par adsorption d'azote également.

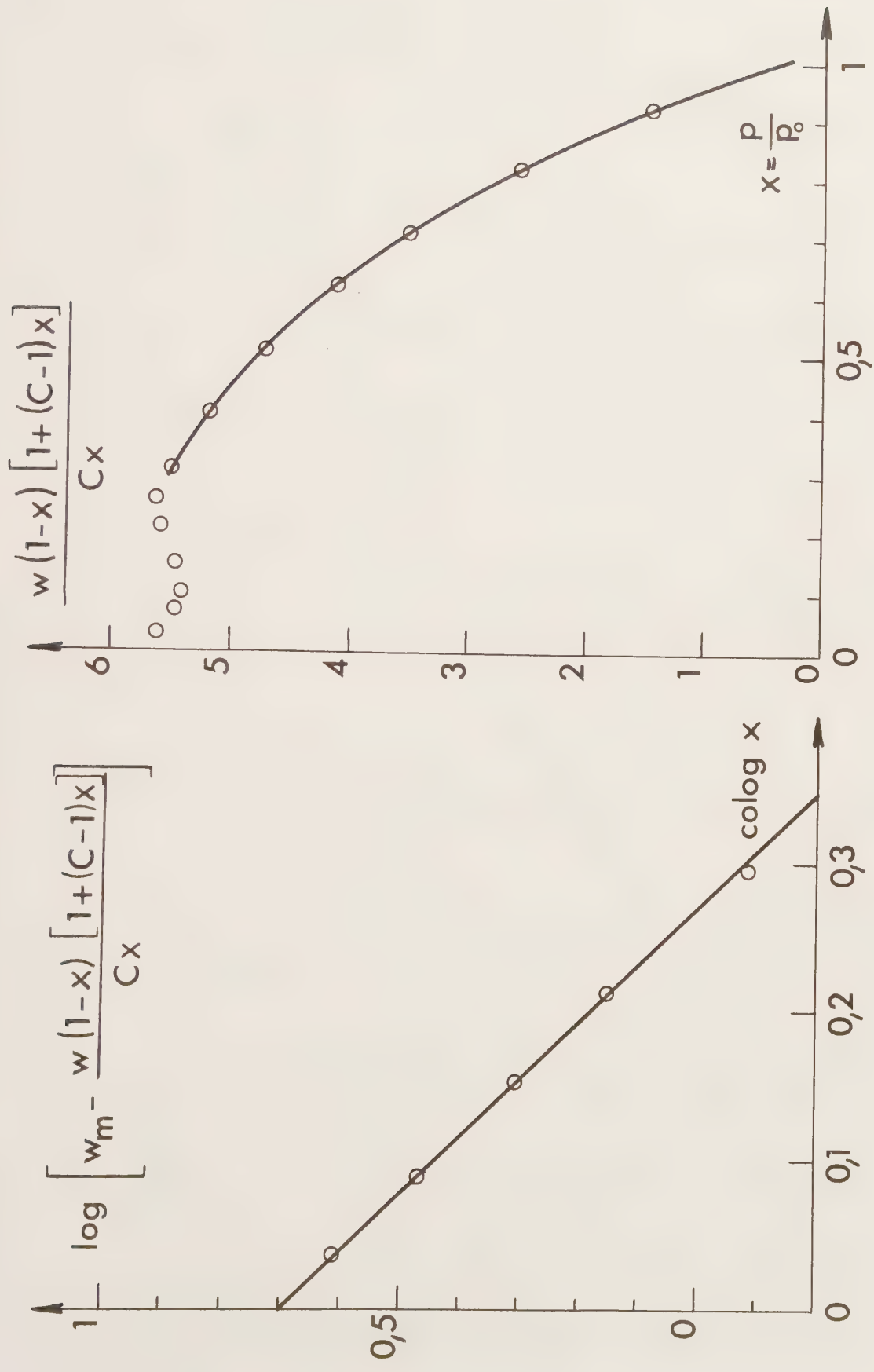


Figure IV A 3 - Attapulgit : Méthode DELLYES.
a - Détermination de w_m et n
b - Détermination de w_m .

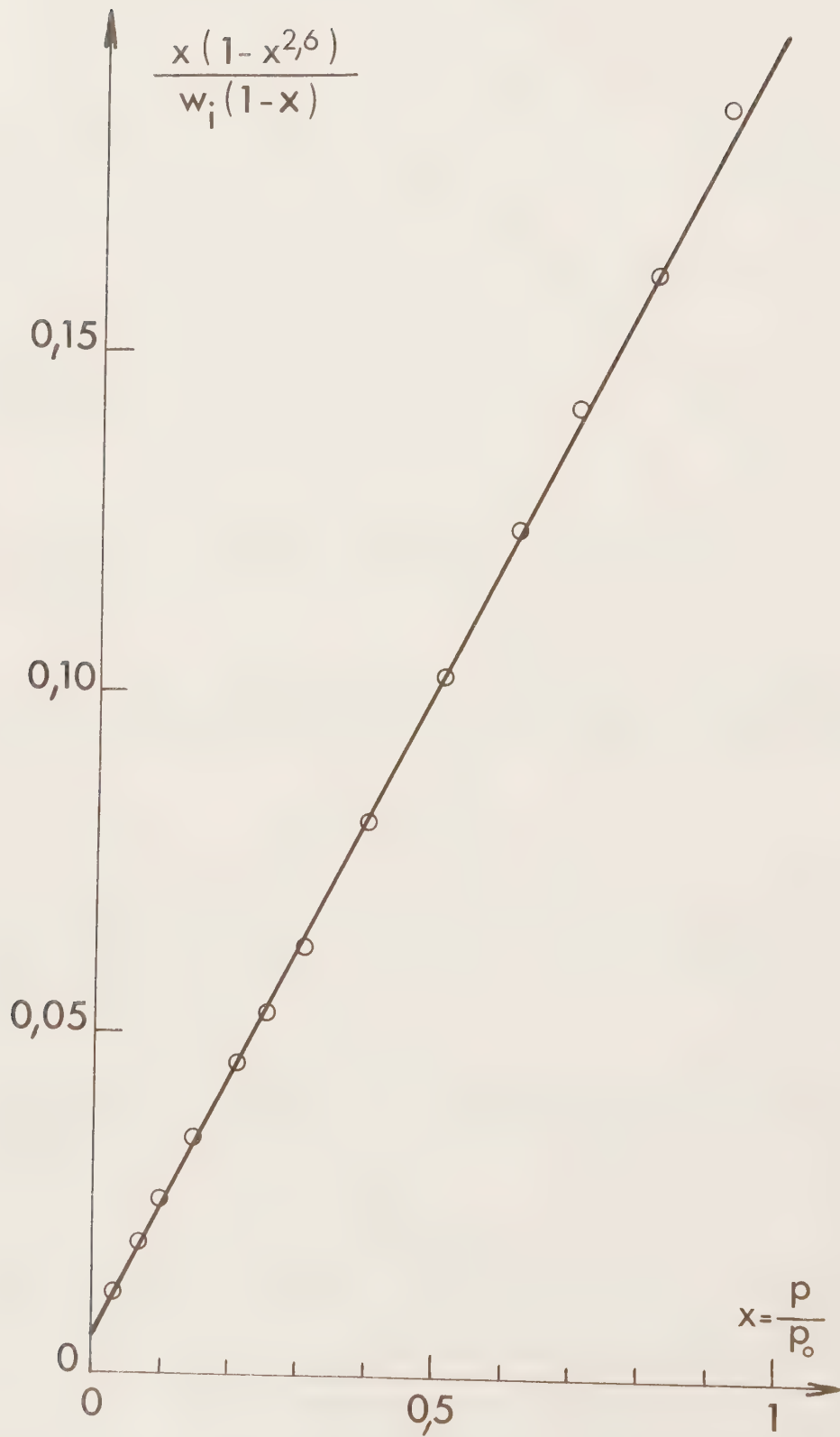


Figure IV A 4 - Attapulgit : linéarisation de l'équation de DELLYES sur w_{mi} .

Les résultats sont résumés ci-dessous :

	DELLYES	DELON
Surface interne	78, 86 m ² /g	76, 63 m ² /g
Nombre limite de couches sur la surface interne	2, 07	2, 12
Surface totale	96, 76 m ² /g	93, 09 m ² /g

En faisant le même raisonnement que pour la sépiolite, on constate que les épaisseurs calculées des films adsorbés sont quasi identiques pour l'eau et pour l'azote.

- Pour l'eau : 2, 80 x 2, 6 = 7, 28 Å
- Pour l'azote : 3, 54 x 2, 07 = 7, 37 Å (DELLYES)
 3, 54 x 2, 12 = 7, 50 Å (DELON)

3 - Données calorimétriques.

La courbe calorimétrique de l'adsorption est représentée figure IV A 5 ; on y décèle :

- une valeur constante de la chaleur d'adsorption (17,5 kcal/mole) jusque vers w = 5 %.
- à w = 5,5 %, un pic calorimétrique de valeur 22 kcal/mole environ.
- à w = 9,5 %, un minimum de 13 kcal/mole.
- à w = 12,5 %, un nouveau maximum, vers 15 kcal/mole, suivi d'une décroissance. La chaleur de liquéfaction de l'eau est sans doute atteinte au-delà de la valeur w = 16 %.

Interprétation.

La présence des maxima calorimétriques peut s'envisager à partir de la condensation de l'eau dans les pores, comme nous l'avons fait pour la sépiolite, sur la base des travaux de KISELEV. ((74)) ((75)).

La valeur importante du nombre de couches adsorbées sur la surface interne nous avait conduit à envisager une double répartition de la taille des pores. En conséquence, il paraît logique d'attribuer le premier maximum calorimétrique (à w = 5,5 %) à la condensation de l'eau dans les pores structuraux, et le deuxième (à w = 12,5 %) à la condensation dans les pores texturaux.

Cette dernière valeur correspond sensiblement à la valeur obtenue à partir de la méthode de DELLYES pour w_{mi} = 5 % et n = 2, 6. La teneur en eau de remplissage total est de 13 %.

La présence d'un palier calorimétrique au début de l'adsorption ne peut s'interpréter qu'en référence au phénomène observé sur la sépiolite. Du fait des hétérogénéités de surface, la chaleur d'adsorption est élevée ; lorsque la teneur en eau augmente, les sites d'adsorption deviennent moins énergétiques et la chaleur d'adsorption devrait décroître. Pour que l'on observe une constance de la chaleur d'adsorption, il faut donc qu'un phénomène de sens opposé se superpose à celui-là :

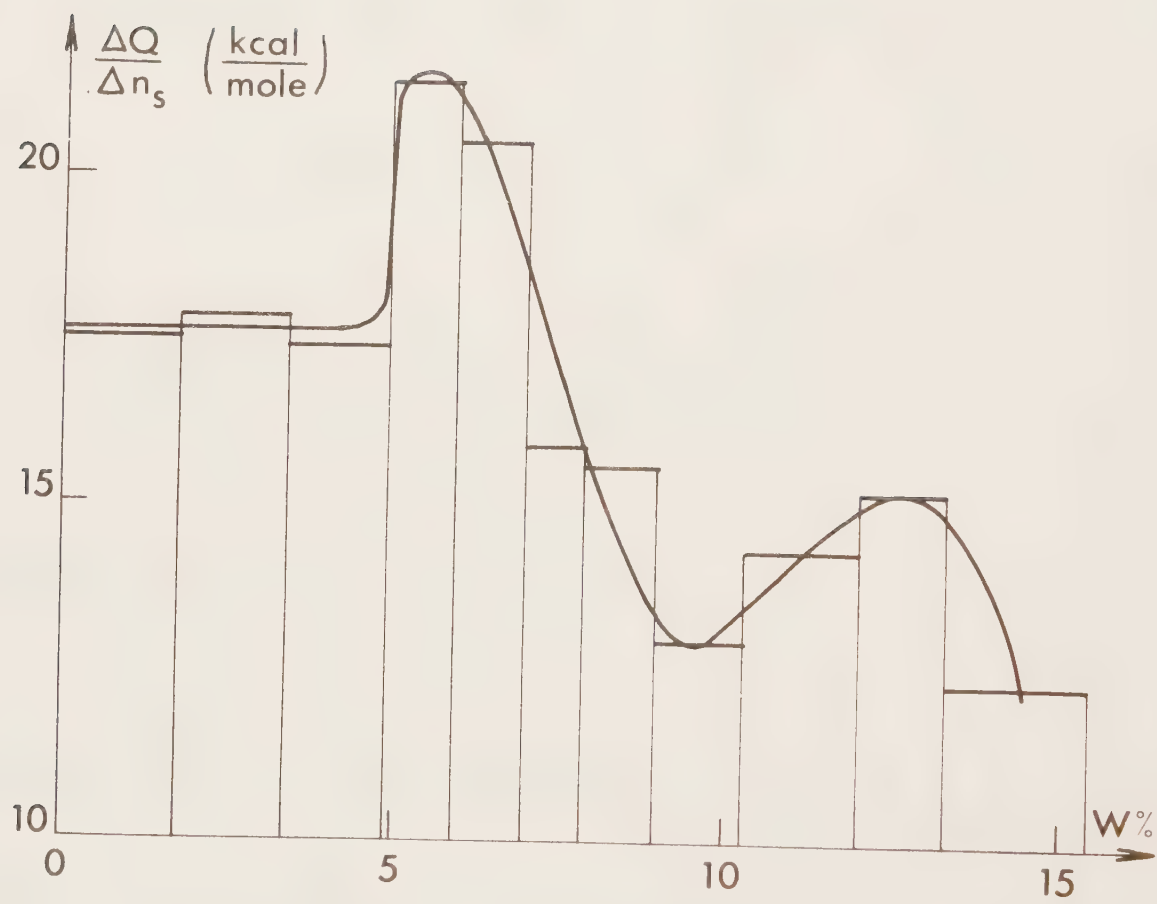


Figure IV A 5 - Chaleurs d'adsorption d'eau sur attapulgite à 25° C.

ce peut être le début de la condensation capillaire dans les pores structuraux ; elle se manifeste très tôt du fait de la faible dimension des pores.

4 - Données électriques.

A - Courant continu.

. La figure IV A 6 représente la variation de $\log \sigma$ en fonction de $\log w$. Trois domaines peuvent être définis : deux de croissance linéaire obéissant à une loi du type

$$\sigma = \sigma_0 \cdot w^B$$

séparés par un troisième où σ diminue brusquement lorsque w croît.

Les caractéristiques suivantes sont calculées :

- domaine I : jusqu'à $w = 6$ % environ.

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= 5 \cdot 10^{-21} (\Omega \cdot m)^{-1} \\ B &= 17 \end{aligned}$$

- domaine II : situé entre $w = 6$ % et $w = 8$ % environ

- domaine III : au-delà de $w = 8$ %.

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= 7 \cdot 10^{-24} (\Omega \cdot m)^{-1} \\ B &= 17 \end{aligned}$$

Les représentations linéaires sont caractéristiques d'une conduction ionique mais le décalage des courbes montre que les ions responsables de la conductivité sont de nature différente.

B - Courant alternatif.

. Les courbes de variation de ϵ' en fonction de la teneur en eau w sont représentées figure IV A 7. Elles se décomposent toutes en 4 domaines, dont les limites sont variables avec la fréquence :

- un premier domaine où ϵ' varie peu avec w .
- un deuxième domaine de variation plus rapide
- un troisième domaine où l'on observe un ralentissement.
- enfin - un quatrième domaine de très rapide variation.

. La figure IV A 8a représente $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$. L'enchevêtrement des courbes entre $w = 6$ % et $w = 8$ % nous a imposé une représentation distincte (fig. IV A 8b) dont l'analyse est plus commode.

Entre $w = 5,5$ % et $w = 8,3$ % les courbes présentent un maximum, ce qui permet d'attribuer les pertes à la relaxation. Ce maximum se déplace vers les fréquences élevées pour disparaître au-delà de $w = 8,3$ %.

A partir de cette valeur, la pente des courbes, pour les faibles valeurs de la fréquence devient voisine de -1 traduisant une conductivité protonique comme nous l'avons notamment

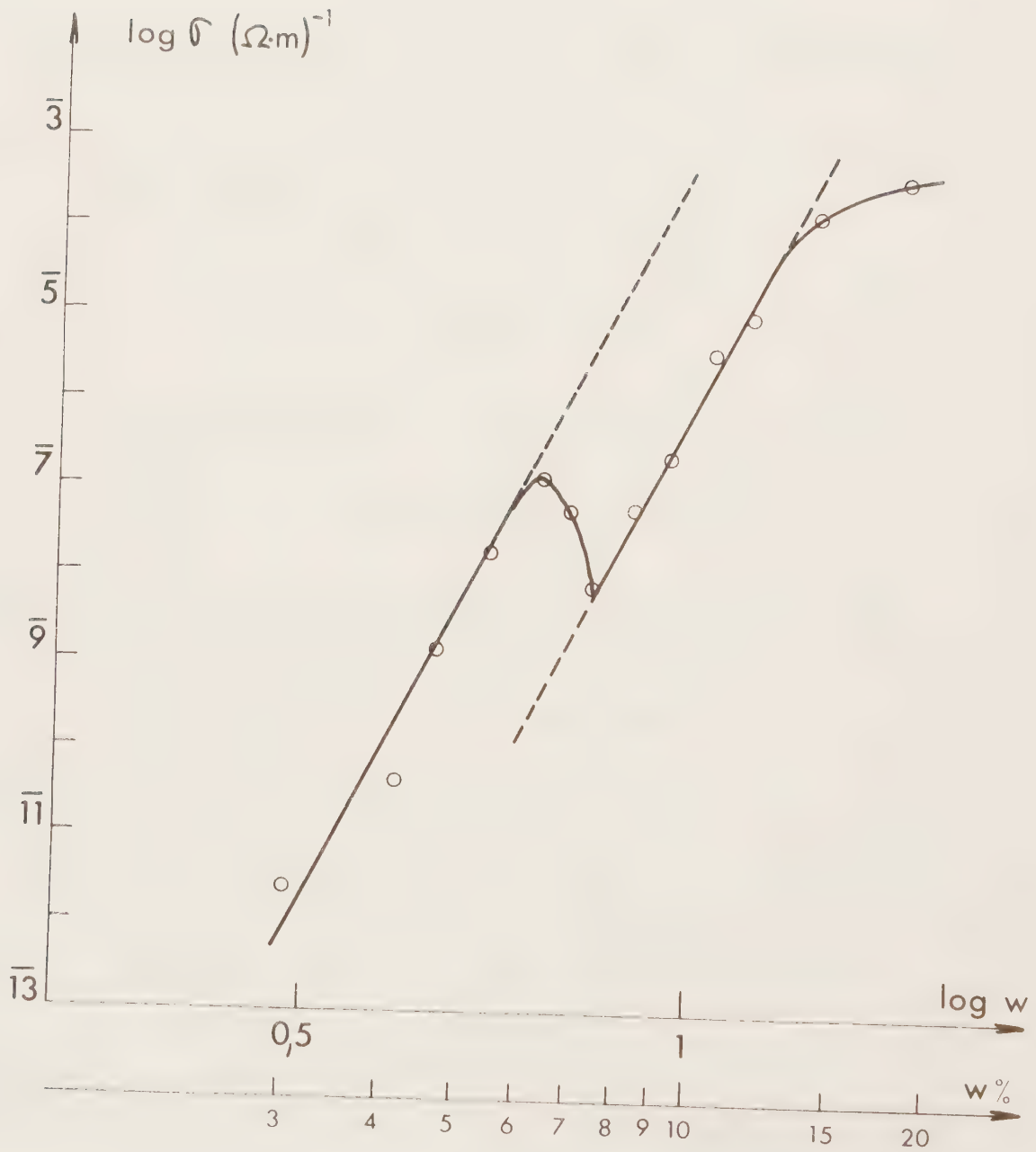


Figure IV A 6 - Attapulgate : variation de la conductivité électrique σ en fonction de la teneur en eau w .



Figure IV A 7 - Attapulgite : variation de ϵ' (partie réelle de la permittivité complexe) en fonction de la teneur en eau w pour les fréquences indiquées du courant.

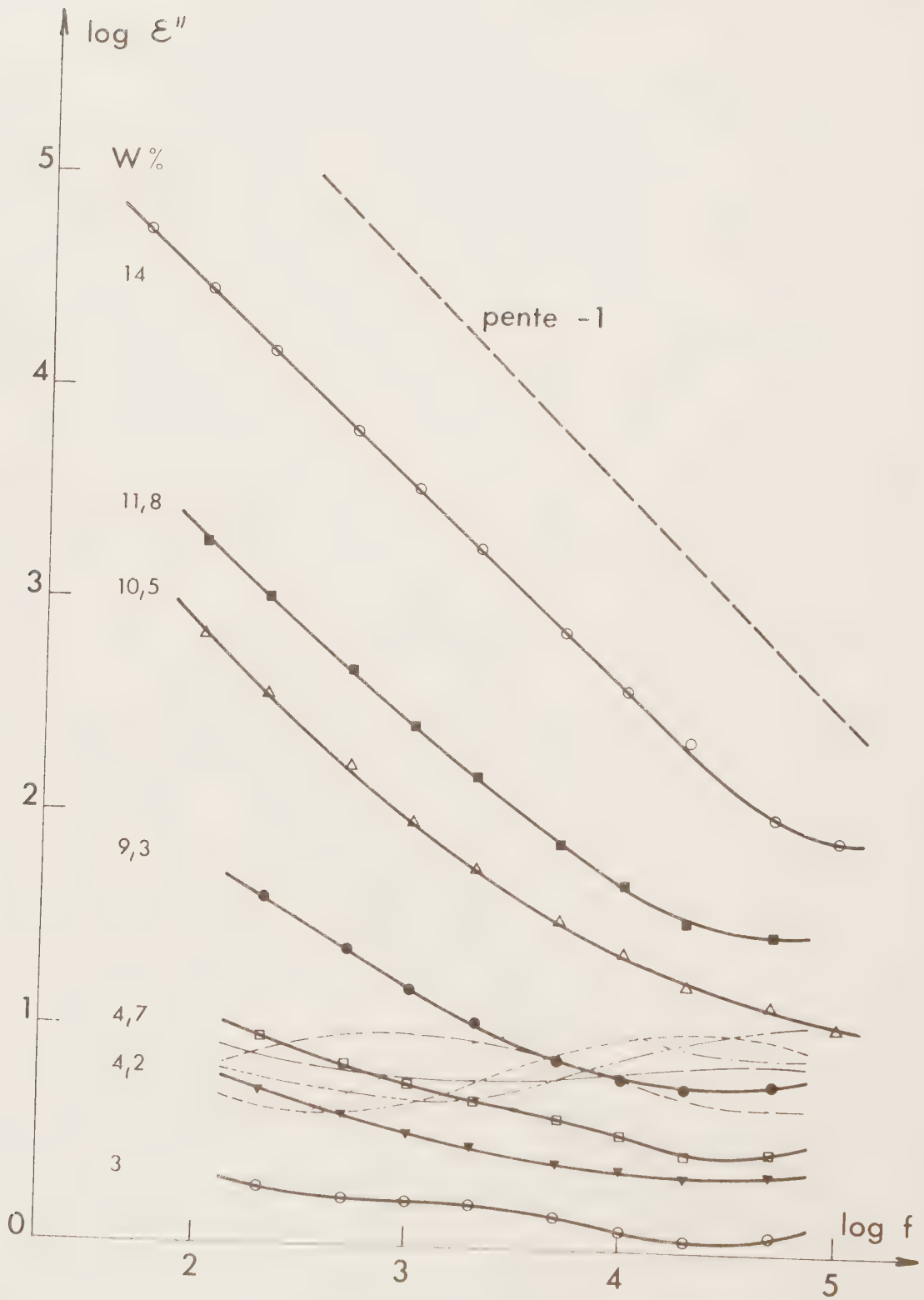


Figure IV A 8a - Attapulgite : variation de $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$ pour les teneurs en eau indiquées.

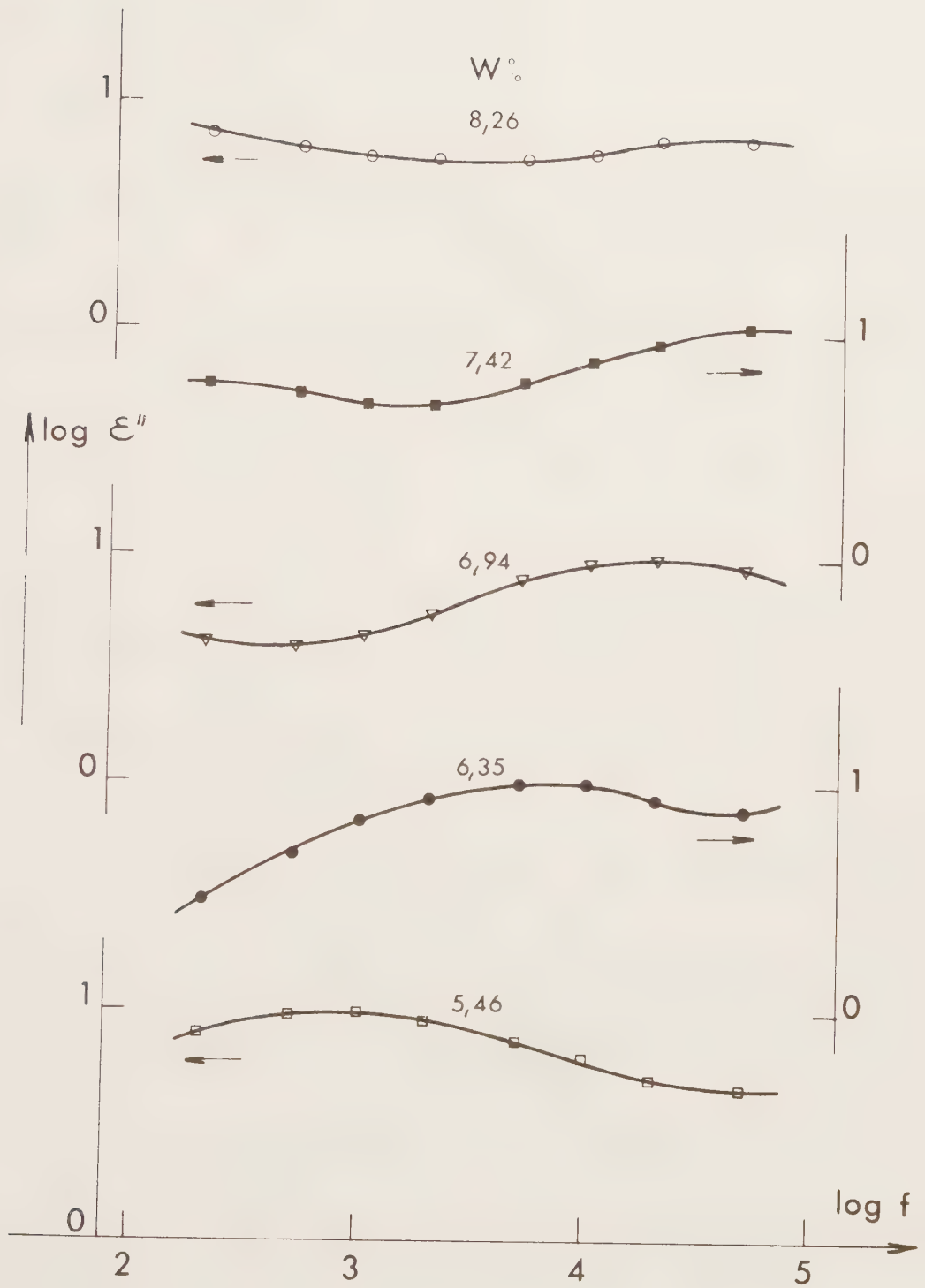


Figure IV A 8b - Attapulgate : Détails des variations de $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$ pour les teneurs en eau indiquées.

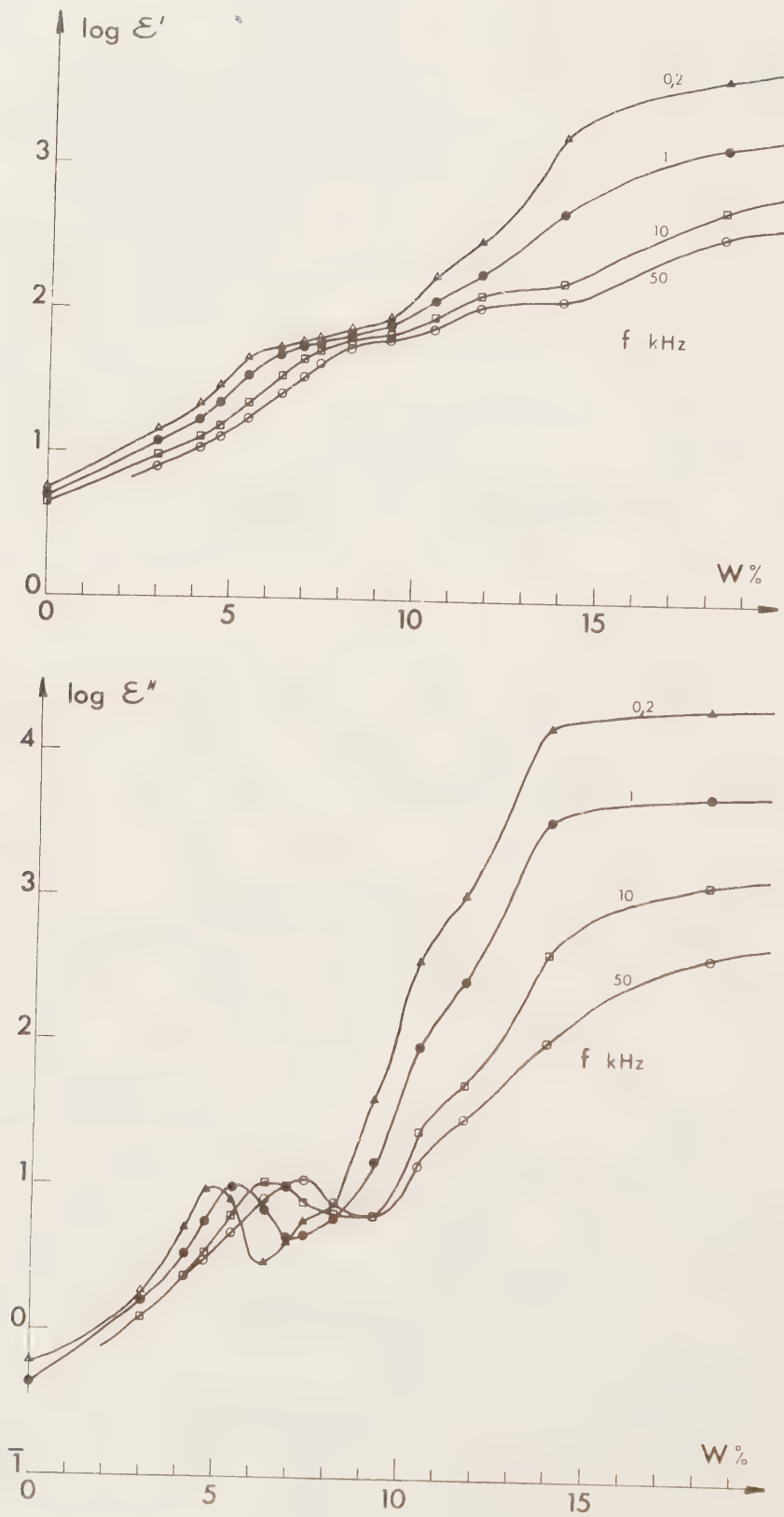


Figure IV A 9 - Attapulgit : variation de $\log \epsilon'$ et $\log \epsilon''$ en fonction de la teneur en eau w pour les fréquences indiquées du courant.

montré lors de l'étude sur la montmorillonite.

. Les figures IV A 9 (a) et (b) montrent les variations de $\log \epsilon'$ et de $\log \epsilon''$ en fonction de w .

Interprétation.

Le phénomène observé est analogue à celui décrit par EBERT et LANGHAMMER ((77)) ((78)) d'une part et par BALDWIN et MORROW ((79)) d'autre part, lors d'études d'adsorption d'eau sur alumine γ dans des domaines de température et de fréquences identiques à ceux que nous avons étudiés.

Une interprétation qualitative, basée seulement sur les effets d'orientation des dipôles permet de dire, en considérant la courbe IV A 8 (b) que les régions de grande augmentation de ϵ'' correspondent à des domaines dans lesquels la liberté d'orientation des dipôles est très limitée.

A la fréquence de 1 kHz, ces domaines correspondent aux teneurs en eau suivantes :

	$3 \% < w < 5,5 \%$	domaine I
et	$8 \% < w < 13 \%$	domaine III

Entre ces deux domaines, la contribution à la polarisation est plus grande (domaine II) puisque ϵ'' décroît et que σ lui-même décroît avec w (figure IV A 6).

On peut donc penser :

- 1° - que les toutes premières quantités d'eau sont fixées très énergétiquement et ont une faible liberté d'orientation ; c'est le domaine I.
- 2° - qu'à partir d'une certaine valeur de w qui correspond au maximum de ϵ'' , la mobilité de l'eau s'accroît rapidement ; la polarisation qui augmente laisse présumer cette plus grande liberté de rotation : le comportement de l'eau serait analogue à celui de l'eau liquide.

Ce domaine II serait donc caractéristique de la condensation capillaire de l'eau. Celle-ci aurait lieu dans les pores structuraux de l'attapulgite. Les valeurs des maxima de ϵ'' obtenus pour des valeurs de w comprises entre 5 et 7,5 % variables avec la fréquence, encadrent bien la valeur corrigée $w = 6,5 \%$ (du fait du décalage des isothermes gravimétriques) à laquelle le premier pic est observé.

La représentation dans le plan de COLE-COLE des valeurs d'absorption électrique ϵ''_a peu différentes des valeurs globales ϵ'' puisque

$$\frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega} \ll \epsilon'' \quad , \quad \text{conduit à des représentations en arcs de cercles (figu-}$$

re IV A 10) avec distribution des temps de relaxation ; les valeurs des fréquences critiques sont les suivantes :

w (%)	f _c (Hz)
5,46	1 000
6,35	6 500
6,94	20 000
7,42	80 000

Du fait que l'eau est condensée dans les pores, il ne peut s'agir que d'un effet MAXWELL - WAGNER de polarisation interfaciale.

3° - la surface interne étant remplie, l'eau va alors se fixer sur la surface externe de façon relativement rigide (domaine III).

Dans ce domaine, on observe que les valeurs de $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$ sont proches de celles de ϵ'' globales mesurées.

Cela traduit une conduction de type ionique et l'on peut calculer les rapports C/K caractérisant la mobilité de la phase adsorbée.

Pour le domaine III ($8\% < w < 14\%$) ces valeurs sont les suivantes :

f (kHz)	C	K	C K
0,2	1,415	0,612	2,3
1	1,12	0,374	3
10	0,89	0,21	4,25
50	0,565	0,177	3,20

Elles sont assez dispersées du fait du faible nombre de points expérimentaux mais dénotent tout de même une faible mobilité de l'eau.

4° - Le 2ème pic calorimétrique observé à $w = 12,5\%$ (correspondant à $w = 15\%$ pour les mesures électriques) et attribué à la condensation de l'eau dans les pores texturaux formés par le groupement des fibres ne se traduit pas de la même manière pour les mesures électriques (c'est-à-dire par un maximum puis une diminution de ϵ'').

Cela s'explique aisément si l'on considère qu'une faible partie de la surface externe contribue à la formation de pores dans lesquels une condensation peut se produire (ce qui se traduirait par une diminution de ϵ'').

Dans le même temps, des quantités d'eau se fixent sur la fraction libre de la surface externe (ce qui se traduit par une augmentation de ϵ''). La légère croissance observée dans la variation de



Figure IV A 10 - Attapulgit : représentation de COLE-COLE de l'absorption de relaxation pour diverses teneurs en eau. Sur la figure du bas, les symboles "cercles blancs" sont relatifs à ϵ'' global pour $w = 6,35 \%$.

ϵ'' montre que le deuxième phénomène est prépondérant.

Pour la valeur extrême de $w = 18\%$, la grande diminution de ϵ'' avec la fréquence, montre que la conductivité a lieu par porteurs libres - les protons - comme envisagé dans le cas de la montmorillonite.

On peut donc conclure, ici aussi, à un accord entre les interprétations des phénomènes électriques et celles des phénomènes calorimétriques.

RESUME - CONCLUSION

Ce travail a porté sur l'étude des modes d'adsorption de la vapeur d'eau, à température ambiante, sur cinq argiles naturelles : deux minéraux à équidistance stable (kaolinite et illite), une phyllite gonflante (montmorillonite calcium) et deux minéraux à structure fibreuse microporeuse (sépiolite et attapulgite).

Les techniques expérimentales mises en oeuvre ont été les suivantes :

- a - Le couplage gravimétrie - mesures des propriétés électriques (conductivité et permittivité).
- b - Le couplage gravimétrie - calorimétrie (mesure des chaleurs d'adsorption).

Les interprétations suivantes sont proposées, pour des taux de recouvrement croissants :

1 - Pour les minéraux à équidistance stable : fixation de l'eau de façon isolée, sur les sites les plus énergétiques, puis apparition d'interactions coopératives sur la surface encore libre et sur les molécules déjà adsorbées ; enfin, adsorption multicouche coopérative sous l'influence des forces de VAN DER WAALS.

2 - Pour la montmorillonite calcium (dont les feuillets sont initialement maintenus ouverts par la présence de "cales" d'eau) :

. remplissage des espaces interfoliaires avec formation de liaisons hydrogène avec la surface,

. déplacement, hors de leur cavité, des ions compensateurs de charge qui complètent leur sphère d'hydratation,

. migration de ces cations dans la phase adsorbée.

3 - Pour les minéraux à structure fibreuse microporeuse :

. adsorption puis condensation capillaire dans les micropores,

. ultérieurement, adsorption multicouche sur la surface externe des fibres.

Les résultats obtenus diffèrent totalement suivant la nature et la structure de l'argile étudiée.

En outre, les mesures électriques sont grandement tributaires de l'état de la phase adsorbée et de la présence d'impuretés.

En ce qui concerne les moyens que nous avons utilisés dans l'analyse de ces phénomènes, il convient de préciser que l'emploi d'une seule technique expérimentale - que ce soit la gravimétrie, la calorimétrie ou les mesures électriques - est insuffisante pour tirer des conclusions valables ; à notre avis, la comparaison entre la gravimétrie et la calorimétrie permet une explication sérieuse, les mesures électriques - plus délicates à interpréter - fournissant toutefois des éléments importants.

Il convient également de noter que le sujet est particulièrement complexe du fait notamment des deux raisons suivantes :

1 - La vapeur d'eau est polaire et présente deux types de liaisons hydrogène au cours de l'adsorption, soit entre ses molécules adsorbées, soit entre une molécule adsorbée, et la surface de l'adsorbant ; ces deux effets sont souvent concomitants et la part de l'un ou de l'autre n'est pas toujours facile à définir.

2 - Les argiles comportent, de par leur nature, des surfaces très hétérogènes soit par leur texture (plaquettes, feuillets, fibres microporeuses), soit par leur structure (présence d'ions oxygène, de radicaux hydroxyle ou de cations superficiels). Leur hydratation initiale ayant lieu sur des sites privilégiés, il est bien évident que son mécanisme résultera de causes différentes.

Le choix de minéraux naturels n'a pas simplifié notre travail ; il conviendrait donc, pour la poursuite de cette étude, d'utiliser des minéraux aussi purs que possible et de substituer aux cations présents, généralement de natures diverses, un cation unique de façon à préciser son influence. Ce prolongement déjà abordé par ESCOUBES sur la montmorillonite en utilisant la gravimétrie et la calorimétrie, mériterait d'être étendu aux autres types d'argiles "rectifiées" ; les études électriques qui pourraient être faites y gagneraient aussi en simplicité.

Le problème de la nature exacte de l'eau adsorbée reste entier et du fait que notre étude était limitée nous ne l'avons pas abordé. S'il est certain qu'elle possède un degré d'organisation élevé, certains auteurs ((80)) ((81)) pensent que cette organisation est due à une forme polymérisée, d'autres ((82)) qu'il s'agit d'une mise en solution, dans les toutes premières couches adsorbées, des constituants des parois. Nous pensons que le fait d'utiliser des argiles d'un haut degré de pureté comme adsorbant permettrait d'apporter des éléments de réponse à ce problème.

B I B L I O G R A P H I E

- ((1)) YOUNG D.M. et CROWELL A.D.
Adsorption Physique des gaz (Traduction française) P.U.F., 1967.
- ((2)) LENNARD - JONES J.E.
Physica - Eindhoven 4 - 941 - 1937.
- ((3)) LANGMUIR I.
J. Amer. Chem. Soc. 40 - 1361 - 1918.
- ((4)) ZELDOWITSCH J.
Acta Physicochim. U.R.S.S. 1 - 961 - 1934.
- ((5)) CREMER E. et FLÜGGE S.
Z. Phys. Chem. B. 41 - 453 - 1938.
- ((6)) GRAHAM D.
J. Phys. Chem. 57 - 665 - 1953.
- ((7)) BRUNAUER S. EMMETT P.H. TELLER S.
J. Amer. Chem. Soc. 60 - 309 - 1938.
- ((8)) NICOLAON G.A.
Bull. Soc. Chim. de F. 1 - 91 - 1969.
- ((9)) PICKETT G.
J. Amer. Chem. Soc. 67 - 1958 - 1945.
- ((10)) ANDERSON R.B.
J. Amer. Chem. Soc. 68 - 686 - 1946.
- ((11)) DELLYES R.
J. Phys. Chim. 60 - 1008 - 1963.
- ((12)) HALSEY G.D.
J. Chem. Phys. 16 - 931 - 1948.
- ((13)) CHAMPION W.M. HALSEY G.D.
J. Chem. Phys. 57 - 646 - 1953.
- ((14)) HARKINS W.D. JURA G.
J. Amer. Chem. Soc. 66 - 1966 - 1944.
- ((15)) EYRAUD L.
Diélectriques solides - Gauthier - Villars Paris, 1967.

- ((16)) HILL N.E. - Dielectrics properties and molecular behavior
Van Nostrand Reinhold - London, 1969.
- ((17)) MAY J.F.
Thèse Lyon 1967.
- ((18)) RIVAIL J.L.
Thèse Nancy, 1964.
- ((19)) EYRAUD M.
Thèse Lyon, 1965.
- ((20)) COELHO R.
Diélectriques in Encyclopaedia Universalis - Paris, 1970.
- ((21)) GRANIER J.
Les Diélectriques - Dunod, 1948.
- ((22)) Mc INTOSH - Dielectric behavior of physically adsorbed gases -
Dekker New-York, 1966.
- ((23)) MITCHELL J.K. ARULANANDAN K.
J. of Soil Mech. and Found. Div. (Proc. A S C E) 94 - S M 2 - 447 - 1968.
- ((24)) DEBYE P.
Polar Molecules New-York, 1929.
- ((25)) COLE K.S. COLE R.H.
J. of Chem. Phys. 9 - 341 - 1941.
- ((26)) VON HIPPEL
Dielectrics and Waves - J. Wiley New-York - 1954.
- ((27)) VAN BEEK L.H.K.
Progress in dielectrics Heywood London 7 - 69 - 1967.
- ((28)) GOFFAUX R. et COELHO R.
Revue générale de l'électricité Juin - 619 - 1969.
- ((29)) HILL T.L.
J. Chem. Phys. 18 - 246 - 1950.
- ((30)) EVERETT D.H.
Trans. Faraday Soc. 46 - 453 - 1950.
- ((31)) EYRAUD C. et Y.
Laboratoire 12 - 1320 - 1955.
- ((32)) MURAT M. et BARRIAC P.
Bull. Soc. Chim. de F. 8 - 2644 - 1969.
- ((33)) RICHARD M.
Thèse Lyon - 1963.

- ((34)) HUGGINS C.M. SHARBAUGH A.H.
J. Chem. Phys. 38 - 2 - 393 - 1963.
- ((35)) CHANNEN E.W. Mc INTOSH R.L.
Canad. J. Chem. 33 - 172 - 1955.
- ((36)) KUROSAKI S.
J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect) 73 - 606 - 1952.
- ((37)) KUROSAKI S.
J. Phys. Chem. 58 - 320 - 1954.
- ((38)) PETRIE S.E. Mc INTOSH R.L.
Canad. J. Chem. 35 - 183 - 1957.
- ((39)) BOTTCHE C.J.F.
Théorie of electric polarization Elsevier Amsterdam 1952.
- ((40)) DAVIES - Quart. Rev. 8 - 250 - 1954.
- ((41)) BARRER R.M. ; SAXON - NAPIER E.A.
Trans. Faraday Soc. 58 - 145 - 1962.
- ((42)) FRIPIAT J.J., JELLI A. ; PONCELET G. ; ANDRE J.
J. Chem. Phys. 69 - 7 - 2185 - 1965.
- ((43)) BARRIOL J. ; CABRERA J.J. ; ROBERT A.M.
J. Chem. Phys. 59 - 154 - 1962.
- ((44)) STAMIRE S. D.M.
J. Chem. Phys. 36 - 3174 - 1952.
- ((45)) CALVET R. MAMY J.
C. R. Acad. Sc. Paris 273 - D - 1251 - 1971.
- ((46)) HASTED J.B.
Progress in Dielectrics. Heywood London 3 - 101 - 1961.
- ((47)) BJERRUM N.
Science 115 - 385 - 1952.
- ((48)) CONWAY B.E. ; O'BOKRIS ; HEDDA-LINTON J.
J. Chem. Phys. 24 - 4 - 834 - 1956.
- ((49)) GOSAR P.
Il nuovo cimento 10 - 30 - 931 - 1963.
- ((50)) MAMY J.
Thèse Paris - 1968.
- ((51)) GRIMM R.E.
Applied Clay Mineralogy Mc Graw Hill Book Co. - New-York, 1962.

- ((52)) CAILLERE S. et HENIN S.
Minéralogie des Argiles Masson - Paris, 1963.
- ((53)) MILLOT G.
Géologie des Argiles Masson Paris, 1964.
MILLOT G.
Argiles et Minéraux Argileux in Encyclopaedia Universalis , Paris 1968.
- ((54)) HIRNE G. ; MERING J ; MAUREL P. ; NICOLAS J.
Bull. Groupe F. des Argiles XV - 10 - 47 - 1964.
- ((55)) MURAT M. et DIDIER G.
Bull. Groupe F. des Argiles XXI - 2 - 131 - 1969.
- ((56)) JOY A.S. Proc. 2 nd. Internat. Congress of Surf. Activity Solid-Gas Interface Vol. 2
Butterworths London - 1957.
- ((57)) MARTIN T.R.
Clays and Clay Minerals - Fergamon Press Inc. New-York 8 - 102 - 1960.
- ((58)) KURBATOV L.N.
Zhur. Fis. Khim. 28 - 287 - 1954.
Chem. Abstracts 48 - 7950 - 1954.
- ((59)) Mc INTOSH R.L. ; RIDEAL E.K. ; SNELGROVE J.A.
Proc. Royal Soc. A. 208 - 292 - 1951.
- ((60)) THORP J.M.
Trans Faraday Soc. 55 - 442 - 1959.
- ((61)) SEARS R.E.J.
New Zealand J. Sci 3 - 127 - 1960.
- ((62)) ESCOUBES M. ; QUINSON J.F. ; BLANC R.
Bull. du Groupe F. des Argiles XXIV - 1 - 49 - 1972.
- ((63)) BARSHAD I.
Clays and Clay Minerals Fergamon Press Inc. New-York 8 - 84 - 1960
- ((64)) PEZERAT H. MERING J.
C. R. Acad. Sc. Paris - D, 265 - 529 - 1967.
- ((65)) CHAPOTON A ; VANDORPE B ; WACRENIER J.M.
C. R. Acad. Sc. Paris 266 - B - 1317 - 1968.
- ((66)) SCHOONHEYDT R. ; UYTTERHOEVEN J.B.
Clay Minerals 8 - 71 - 1969.
- ((67)) FREYMANN A. ; SOUTIF M.
La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Dunod, Paris 1960.
- ((68)) LONGCHAMBON H.
Bull. Soc. Fr. de Min. 60 - 232 - 1937.

- ((69)) BRAUNER K. PRESSINGER A.
Min. Pet. Mitteil 6 - 120 - 1956.
- ((70)) DELON J.F.
C.R. Acad. Sci. Paris 270 D - 1201 - 1970.
- ((71)) PIERCE C.
J. of Chem. Phys. 57 - 149 - 1953.
- ((72)) de BOER J.H. et coll.
J. Colloid and Interface Sc. 21 - 4 - 405 - 1966.
- ((73)) LAFFITTE M. ; ROUQUEROL J.
Bull. Soc. Chim. de F. Colloque Mulhouse p. 3335 - Oct. 1969
- ((74)) KISELEV A.-Methods of investigating the structure of highly dispersed and porous bodies.
U.R.S.S. Ac. Sc. Publishing House - 1953.
- ((75)) KISELEV A. 2nd. Int. Congress of surface activity Solid-gas Interface vol. II
Butterworths London p. 187 et 190 - 198 - 1957.
- ((76)) DELON J.F. ; CASES J.M.
J. de Chim. Phys. 67 - 4 - 662 - 1970.
- ((77)) EBERT G. ; LANGHAMMER G.
Kolloid Z. 174 - 5 - 1961.
- ((78)) EBERT G.
Kolloid Z. 184 - 148 - 1962.
- ((79)) BALDWIN M.G. ; MORROW J.C.
J. Chem. Phys. 36 - 1591 - 1962.
- ((80)) LIPPINCOTT E.R. ; STROMBERG R.R. ; GRANT W.H.
CESSAC G.L. : Sciences 164 1482 1969.
- ((81)) RABIDEAU S.W. ; FLORIN A.E.
Science 169 48 1970.
- ((82)) PRIGOGINE M. FRIPIAT J.J.
Bull. Soc. Chim. de F. 12 4291 1971.

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. C. EYRAUD

P. GEVIN

G. MILLOT

M. MURAT

Mme M. ESCOUBES

Vu et approuvé :

Le Directeur de l'U.E. R. de Chimie et Biochimie,

D. CAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 7 septembre 1972

Le Président de l'Université Claude Bernard

J. BOIDIN

